UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. SA45
Accession no. 70,921

V. 22-23
1916-17

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF TORONTO

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer

Vorträge.

Begründet von **Prof. Dr. F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Dr. H. Bauer-Stuttgart, Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. N. Bjerrum-Kopenhagen, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Prof. Dr. G. Ciamician-Bologna, Dr. G. Cohn-Berlin, Prof. Dr. E. Comanducci-Neapel, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Prof. Dr. K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehrlich-Breslau, Prof. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Tad. Estreicher-Freiburg (Schweiz), Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. H. Grossmann-Berlin, Dr. E. Häggblund-Bergvik, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. A. Hesse-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Dr. K. Jellinek-Danzig, Prof. Freiherr H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, Dr. Landin-Stockholm, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. P. M. Margosches-Brünn, Dr. V. Mecklenburg-Berlin, Prof. Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, Prof. Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. G. Pellini-Palermo, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. F. Röhmann-Breslau, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Prof. Dr. A. Skrabal-Graz, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Prof. Dr. F. Weigert-Leipzig, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ,** Breslau.

XXII. BAND.

MIT 7 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1916.

LIBRARY
UNIV OF MAINE

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

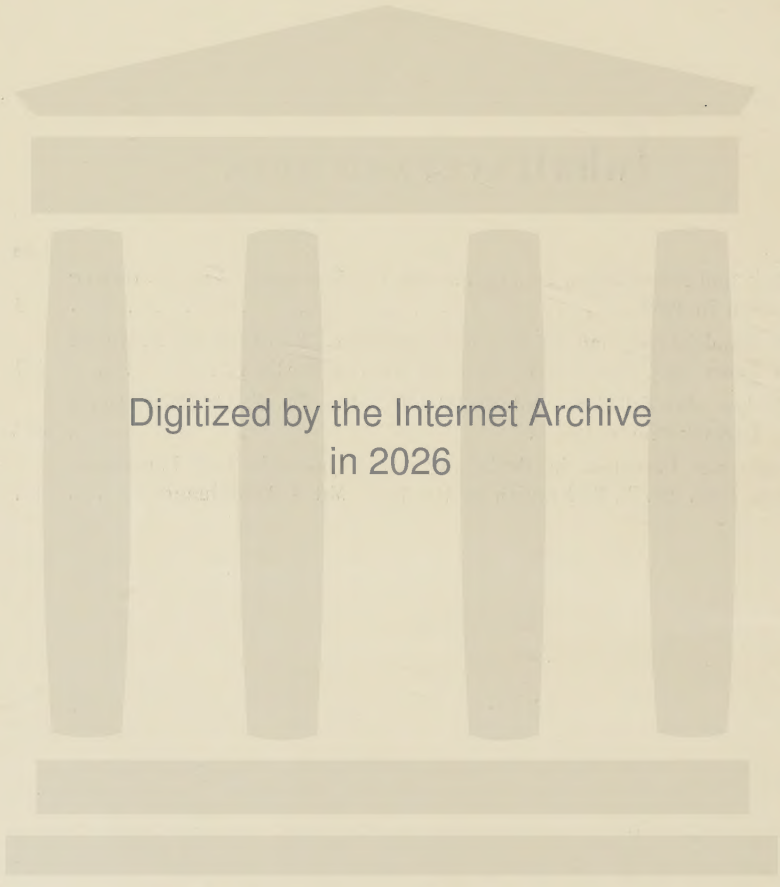
2 Geschmack und Konstitution bei organischen Verbindungen. Von Dr. Georg Cohn in Berlin 1

10 Englands Handelskrieg und die chemische Industrie. Von Prof. Dr. A. Hesse in Berlin und Prof. Dr. H. Grossmann in Berlin 101

11 Die Hydrolyse der Zellulose und des Holzes. Von Dr. Erik Hägglund in Bergvik (Schweden) 405

12 Die Chemie der Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie. Von Prof. Dr. F. Röhmann in Breslau. Mit 7 Abbildungen . . . 457

70,921



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/sammlungchemisch2223drfb

Geschmack und Konstitution bei organischen Verbindungen.

Von

Dr. **Georg Cohn**, Berlin.

Die physiologische Wirkung organischer Verbindungen ist von deren Konstitution abhängig. Dieser früher manchmal befehdete Satz hat jetzt allgemeine Anerkennung gefunden. Während er für das Heer der therapeutisch wirksamen Substanzen auf das gründlichste bewiesen ist, sind die Beziehungen des Geruchs und Geschmacks zum inneren Bau der Körper weit weniger erforscht. Was wir zurzeit darüber wissen, ist in mehreren Werken ausführlich erörtert worden[1]). In diesem Vortrag sollen in Kürze die Tatsachen, welche das Verhalten des Geschmacks zur Konstitution betreffen, zusammengefaßt werden.

Im Gegensatz zu den Sinnen des Sehens, Hörens, Fühlens und der Temperaturempfindung, welche durch physikalische Einwirkungen affiziert werden, sind die des Geruchs und Geschmacks chemische Sinne, d. h. sie werden durch die chemische Natur der einwirkenden Stoffe beeinflußt, und zwar der Geruch im allgemeinen durch gasförmige, der Geschmack durch gelöste Substanzen. Geruch und Geschmack schließen sich meist aus, derart, daß der eine Sinn die Tätigkeit des anderen fortsetzt. Doch gibt es auch riechende Geschmacksstoffe und schmeckende Riechstoffe. So z. B. schmeckt Nitrobenzol süß, während es nach bitteren Mandeln riecht. Butylchloralhydrat riecht süßlich und schmeckt bitter; ähnlich verhält sich 2,4,6-Trimethylchinolin.

[1]) G. Cohn, Die Riechstoffe, Braunschweig 1904, Vieweg u. Sohn; J. M. Klimont, Die synthetischen und isolierten Aromatika, 1899, Eduard Baldamus; G. Cohn, Die organischen Geschmacksstoffe, Berlin 1914, Franz Siemenroth.

Schade, daß so wenige Chemiker es für nötig halten, die von ihnen synthetisch gewonnenen Verbindungen zu kosten! Stets wird Farbe und Geruch festgestellt, weil sich diese dem Beobachter aufdrängen, selten der Geschmack, weil er aufgesucht werden muß. Doch hat es auch jederzeit Forscher gegeben, die Wert darauf gelegt haben, den Geschmack neuer Substanzen festzustellen, so P. Grieß, L. Henry, O. Hesse und in neuerer Zeit Emil Fischer. Erst die moderne Entwicklung der organischen Chemie hatte eine stärkere Betonung des Geschmacks zur Folge, zumal die Entdeckung der vielen Therapeutika, die mit der Prüfung der Heilkraft auch die des Geschmackes in sich schloß, weiterhin die wissenschaftliche Untersuchung einzelner chemischer Familien, wie die der Zuckerarten, der Aminosäuren, der Saccharin-, Dulzin- und Gluzingruppe u. a. m. So kommt es, daß man jetzt über ein Beobachtungsmaterial verfügt, welches zahlreiche Gesetzmäßigkeiten nicht nur gröberer Art, sondern auch feinster Natur aufzudecken gestattet. Im Wesen der Sache liegt es begründet, daß die Geschmacksangaben der Literatur ein subjektives Gepräge tragen. Ueber den Geschmack ist eben nicht zu streiten! Die Wahrnehmungsfähigkeit im allgemeinen und die für einen speziellen Geschmack im besonderen ist bei verschiedenen Individuen verschieden groß. Ja, sie schwankt sogar bei ein und derselben Person je nach ihrem Gesundheitszustande. Sie ist von der Tages- und Jahreszeit abhängig. Im Alter wird sie schwächer; durch Uebung und Aufmerksamkeit kann sie geschärft werden. Durch zahlreiche physiologische Vorgänge wird sie modifiziert: Geschmackseindrücke können sich kompensieren. Nicht selten kommen Umstimmungs- und Kontrasterscheinungen vor. So schmeckt z. B. reines Wasser süß, wenn man vorher salzig oder bitter gekostet hat. Ferner stumpft der Geschmack ab, und schließlich gibt es mannigfache objektive und subjektive Störungen des Geschmacks[1]).

Viele Geschmacksbezeichnungen sind ungenau, manche direkt falsch. Besonders gilt das von der Angabe der Geschmacklosigkeit; denn diese bezieht sich fast stets auf die feste Substanz, die, wenn in Wasser unlöslich, naturgemäß die Geschmacksnerven nicht zu reizen vermag. Prüft man sie aber in verdünnt alkoholischer Lösung, dann findet man oft einen charakteristischen Geschmack. Das gilt z. B. vom Trinitrobenzol. Bei manchen Substanzen, besonders Flechtenstoffen (Leprarin, Leiphamsäure usw.) tritt der Geschmack erst beim Kauen hervor. Unlösliche Säuren und Basen zeigen ihren

[1]) Siehe Cohn, Geschmacksstoffe, S. 48 und 52.

Eigengeschmack erst in Form ihrer Salze. Erstere werden als Natriumsalze, letztere als Chlorhydrate gekostet. So sind o- und p-Nitrozimtsäure und Chinovasäure geschmacklos, während die Salze bitter schmecken. Chininkarbonsäureäthylester, Azylchinine, Strychnizin, Zyanäthin, Mekonidin usw. sind geschmacklos, ihre löslichen Salze mehr oder weniger stark bitter. Naphthionsäure ist ohne Geschmack, ihr Natriumsalz süß, Zyananilin geschmacklos, sein Chlorhydrat süß, Aethoxylstrychnin geschmacklos, seine Salze schmecken erst süß, dann bitter. Aber auch bei löslichen Säuren tritt ihr eigentlicher Geschmack oft erst in den Salzen hervor. Dibromangelikasäure schmeckt z. B. sauer, ihr Kaliumsalz süß, Alloxansäure erst sauer, dann süßlich, ihr Kaliumsalz bitter, Salizylsäure vorwiegend sauer, ihr Natriumsalz widerlich süß.

Weiterhin wird die Erforschung der Beziehungen des Geschmacks zur Konstitution durch die Tatsache erschwert, daß viele Verbindungen keinen einheitlichen Geschmack zeigen. Kombinationen von süß und bitter sind ungemein verbreitet. Häufig wird auch nur ein Hauptgeschmack beobachtet, indes sich Vor-, Nach- und Nebengeschmack wegen mangelnder Empfindlichkeit der Geschmacksorgane oder ungenügender Aufmerksamkeit des Beobachters der Wahrnehmung entziehen. Von zahlreichen Substanzen liegen differierende Geschmacksangaben vor, deren Nachprüfung nicht immer möglich ist. In solchen Fällen ist die Erklärung manchmal durch den mehr oder minder großen Reinheitsgrad der nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Körper gegeben. So schmeckt Jodäthylalkohol süß, wenn er aus Aethylenchlorhydrin durch Einwirkung von Jodkalium erhalten wurde, während er bei direkter Gewinnung aus Glykol nur eine brennende Tastempfindung auslöst. Wie im Gebiet der Riechstoffe, so ist auch in dem der Geschmacksstoffe chemische Reinheit leichter als physiologische zu erreichen. Die Zunge ist empfindlicher als die feinste chemische Reaktion. Sorgfältige Reinigung der Präparate beseitigt manche Differenz in den Geschmacksangaben verschiedener Forscher. Mannose und Glyzyrrhizinsäure haben z. B. in nicht völlig reinem Zustand einen bitteren Nebengeschmack neben dem süßen Hauptgeschmack. Reines Azetylchinin schmeckt kaum, unreines intensiv bitter. Immerhin gibt es auch völlig reine Substanzen, über deren Geschmack Meinungsverschiedenheiten bestehen. So werden z. B. Amylen als geschmacklos und süßlich, β-Methylglykosid, Methylphlorogluzin und Rhamnose als süß und als süß mit bitterem Nachgeschmack, Morin als süßlich und süßlich-bitter, Querzetin und Sulfonal als ge-

schmacklos und bitter bezeichnet usf. Die Beispiele lassen sich beträchtlich vermehren. Die auffallenden Differenzen dürften sich in den meisten Fällen durch unzulängliche Empfindlichkeit und Beobachtungsgabe, sowie durch Täuschungen, denen die Zunge unterliegt, erklären lassen. Jedenfalls können sie die Richtigkeit der Gesetzmäßigkeiten, welche zwischen Geschmack und Konstitution bestehen, nicht beeinflussen, weil das Beobachtungsmaterial ausreicht, Fehlerquellen auszuschalten.

Die Einteilung der Geschmacksqualitäten stößt auf geringere Schwierigkeiten als die der Geruchsarten, wo sie vorderhand noch völlig unmöglich ist. Zunächst muß darauf geachtet werden, daß Verwechslungen mit Geruchs- und Tastempfindungen (brennend, stechend, kratzend usw.) ausgeschlossen werden. Wenn man eine Substanz kostet, während man die Nasenlöcher zusammenkneift, dann werden die Geruchspartikel von der Respirationsluft nicht in die Nasenhöhle mitgerissen, und man erhält Geruchs- und Geschmacksempfindungen getrennt. Ein zweiter Weg, zu demselben Ziele zu gelangen, besteht darin, daß man an Personen operiert, welche an Anosmie, Verlust des Geruchsvermögens, leiden. Schließlich ist von besonderer Wichtigkeit die Wahrnehmung, daß bestimmte Verbindungen (Gymnemasäure) die Geschmacksempfindung für einzelne Qualitäten, süß und bitter, aufheben können. So gelangt die Physiologie zur Anerkennung von nur vier Geschmacksarten: süß, bitter, sauer und salzig. Jeder andere Geschmack ist eine Mischung verschiedener Empfindungen und läßt sich nach Ausschaltung von Geruchs-, Tast- und Temperatureindrücken einer der vier Qualitäten zuerteilen. Die Empfindung, welche Alkalien auf der Zunge auslösen, hat gar nichts mit dem Geschmack zu tun, weil sie in gleicher Weise auch auf anderen Partien der Haut und Schleimhaut erzeugt werden kann. Der metallische Geschmack ist eine Kombination von Geschmacksarten, unter denen sich sicher sauer und süß befinden. Er findet sich öfters bei organischen Schwermetallsalzen, bei metallorganischen Verbindungen (Triisoamylstibin, Wismutäthylnitrat), aber auch bei rein organischen Körpern wie Strychnin, Benzilsäure und Pentachlororzin. Fast immer ist dieser Geschmack von süßem, saurem, bitterem oder adstringierendem begleitet. Letzterer beruht in Wirklichkeit auf einer Veränderung der Nervenendigungen des Tastsinnes. Er wird rein bei einer beträchtlichen Zahl organischer Substanzen beobachtet, vielfach mit süß, sauer und bitter, niemals mit salzig kombiniert. Mehrere Verbindungen schmecken sauer, bitter und adstringierend,

wenige (Atraktylsäure, Digallussäure) außerdem noch süß. Fade ist der Eindruck von Lösungen, die ärmer sind an Salz als der Speichel; nach anderer zusagenderer Auffassung wirkt der Mangel an Geschmack, wenn man einen erwartet hatte, fade. Die geringe Zahl der Geschmacksqualitäten erleichtert die Erforschung ihrer Beziehung zur Konstitution ungemein, zumal der saure Geschmack, welcher im allgemeinen durch die Anwesenheit einer Karboxyl- oder Sulfogruppe bedingt ist[1]), wegfällt, und ferner der salzige Geschmack bei organischen Verbindungen relativ selten, in vielen chemischen Familien überhaupt nicht vorkommt. Erschwerend wirkt dagegen, daß vielen Körpern mehrere Geschmacksqualitäten zukommen, so daß man für jede den bestimmenden Konstitutionsfaktor suchen muß. Das ist natürlich häufig noch nicht möglich.

Allgemeiner Teil.

Folgende Gesetzmäßigkeiten, betreffend die Abhängigkeit des Geschmacks von der Konstitution, sind festgestellt.

1. Analogie des Geschmacks.

Analogie des Geschmacks bei verschiedener Konstitution ist eine weit verbreitete Erscheinung. Süßer und bitterer Geschmack finden sich in jeder chemischen Körperklasse. Aehnliches beobachten wir ja auch im Gebiet der Farb- und Riechstoffe. Oftmals mögen wohl verschiedene Geschmacksnuancen vorliegen, die wir nur infolge der mangelhaften Ausbildung und Geübtheit der Sinne nicht zu unterscheiden vermögen.

Analogie des Geschmacks bei chemischer Aehnlichkeit kann durch die Anwesenheit bestimmter Gruppen im Molekül oder durch die Aehnlichkeit des Baues des ganzen Moleküls

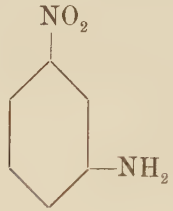
---

[1]) Besser gesagt durch das Wasserstoffion, das auch in manchen karboxylfreien Verbindungen die Ursache sauren Geschmacks sein dürfte. Es seien genannt: Ferrozyanwasserstoffsäure, Kobaltizyanwasserstoffsäure, Mellonwasserstoff $(NH)_3(CN)_9N$, Methyldihydroresorzin $CH\begin{matrix}<\text{CO}\text{---}\text{CH}_2\\ \diagdown\text{C(OH)}\text{---}\text{CH}_2\end{matrix}>CH\text{---}CH_3$, 1-Ol-zyklohexantrion $CH_2\begin{matrix}<\text{CO}\text{---}\text{CH(OH)}\\ \text{CO}\text{---}\text{CH}_2\end{matrix}>CH_2$, tert. Isobutylglyzeryl-β-nitrosohydroxylamin $(HO\text{---}CH_2)_3C\text{---}N\begin{matrix}<\text{NO}\\ \text{OH}\end{matrix}$, Nitrodioxychinolin $C_9H_5(NO_2)O_2N$, Fulminursäure, ferner Parabansäure, Barbitursäure, Alloxan, Trichlortriketopentamethylen

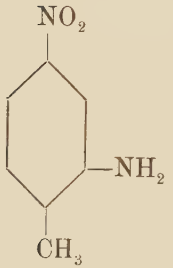
$$CO\begin{matrix}<\text{CHCl}\text{---}\text{CO}\\ \diagdown\text{CCl}_2\text{---}\text{CO}\end{matrix}$$

u. a. m.

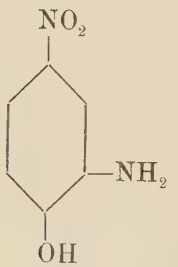
bedingt sein. Man beachte folgende Tabelle süß schmeckender Verbindungen:



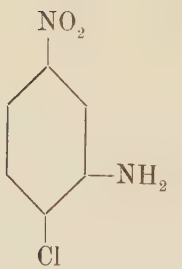
m-Nitranilin,



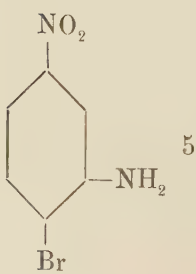
4-Nitro-2-toluidin,



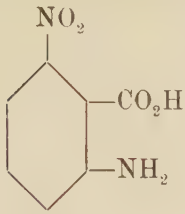
4-Nitro-2-aminophenol,



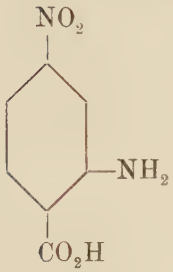
5-Nitro-2-chloranilin,



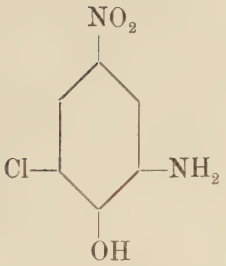
5-Nitro-2-bromanilin,



6-Nitro-2-aminobenzoesäure,

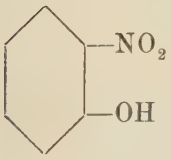


4-Nitro-2-aminobenzoesäure,

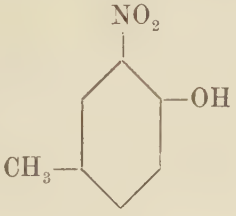


6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol.

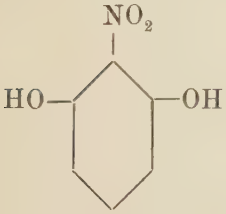
Alle diese Körper sind Derivate des m-Nitranilins, dem sie den Süßgeschmack verdanken. Die sonstigen eintretenden Gruppen nuancieren nur den Geschmack, der in der letztgenannten Substanz eine bittere Beimischung erhält. In den folgenden Verbindungen ist das süß schmeckende o-Nitrophenol die Muttersubstanz:



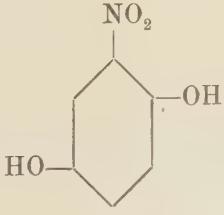
o-Nitrophenol,



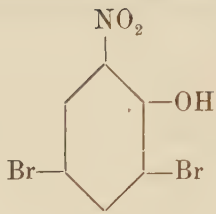
3-Nitro-4-kresol,



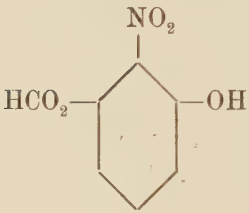
2-Nitroresorzin,



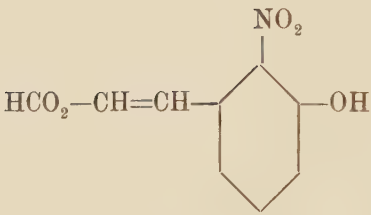
Nitrohydrochinon,



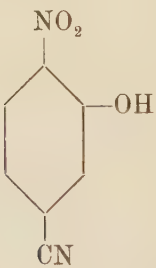
4,6-Dibrom-2-nitrophenol,



2-Nitro-3-oxybenzoesäure,



2-Nitro-3-kumarsäure,

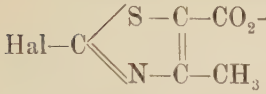


(?) Nitro-m-oxybenzonitril.

So sehr sich auch diese Substanzen durch die Intensität des Geschmackes unterscheiden, die Qualität ist sehr ähnlich. Süß schmecken ferner Resorzin, Orzin, β-Isoorzin, β-Orzin, Phlorogluzin, Phlorogluzinmethyläther, resorzylsaures Natrium, alles Abkömmlinge des an erster Stelle genannten Stoffes. Häufig bilden Halogene die Ursache des Süßgeschmackes, so beispielsweise in folgenden Reihen:

Chloroform, Bromoform, Jodoform;
Aethylenchlorid, Aethylenbromid, Aethylenchlorojodid;
Dichloräthan, Chlorbromäthan, Chlorjodäthan, Bromjodäthan;
Chloräthylenoxyd, Bromäthylenoxyd;
β-Dichlormethyläther, β-Dibrommethyläther;

2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Jod-4-methylthiazol-5-karbonsäureester



Weitere Beispiele von Geschmacksanalogie:

süß: methylsulfonsaures Blei, chlormethylsulfonsaures Blei;

süß: methylsulfonsaures Silber, chlor- und trichlormethylsulfonsaures Silber;

süß: Guajakol, Resorzin- und Hydrochinonmonomethyläther;

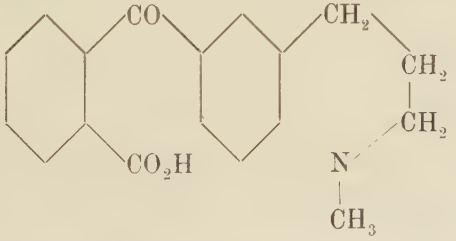
bitter: Pikrinsäure, 3,5-Dichlor-, Dibrom-, Diamino- und Dianilidopikrinsäure;

bitter: Antimontrimethylchlorid, -bromid und -jodid;

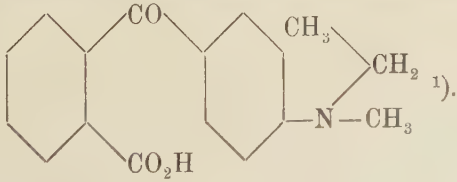
bitter: Tetraalkylammonium-, -arsonium- und -stibiniumsalze;

süß-salzig, kühlend: äthylschwefelsaures und äthylselensaures Kalium.

Ferner sei an die vielen süß schmeckenden α-Aminosäuren erinnert, an die Derivate der Diphensäure, die gleich dieser selbst bitter schmecken: o,o-Dinitrodiphensäure, p,p-Dinitrodiphensäure, β-Dibromidiphensäure, p,p-Dioxydiphensäure, Aminodinitrodiphensäure usw. Nitrothiophen schmeckt gleich dem Nitrobenzol intensiv süß. Die chemische Analogie der Moleküle kommt also auch im Geschmack zum Ausdruck. Schließlich findet sich auch die chemische Analogie hydroaromatischer Körper mit alkylierten Benzolderivaten, welche E. Bamberger entdeckt hat, auf dem physiologischen Gebiete des Geschmacks wieder. Denn Kairolinphthaloylsäure



schmeckt so bitter-süß wie Methyläthylanilinphthaloylsäure



[1]) G. Cohn, Geschmacksstoffe, S. 78.

2. Homologie des Geschmacks.

Homologe Verbindungen haben häufig ähnlichen Geschmack. Eine Nuancierung desselben ist aber unverkennbar. Sie ist a priori auch sehr wahrscheinlich, weil die Homologie ja auch die übrigen Eigenschaften der Substanzen modifiziert. Oft wird die Geschmacksverschiedenheit nur von geübten Zungen wahrgenommen, manchmal ist sie offensichtlich. Methylsaccharin und Methylphlorogluzin haben z. B. einen bitteren Nachgeschmack, der den nichtmethylierten Körpern fehlt. Selbstverständlich brauchen homologe Verbindungen nicht ähnlich zu schmecken. Von den geprüften Homologen des m-Nitranilins schmeckt z. B. nur 4-Nitro-2-toluidin süß, während dem 6-Nitro-2-toluidin und dem 2-Nitro-4-toluidin jeder Geschmack fehlt. m-Toluylendioxamsäure schmeckt süß, m-Phenylendioxamsäure nicht.

Sehr auffallend ist, daß man manchmal grundverschiedenen Geschmack bei homologen Verbindungen konstatieren kann: Phenylharnstoff schmeckt bitter, p-Tolylharnstoff süß; p-Anisonitril süß, p-Aethoxybenzonitril bitter. Es ist möglich, daß in diesen Fällen ein bestimmter Vor- oder Nachgeschmack dem Beobachter entgangen ist.

Einige Beispiele für die Homologie des Geschmacks:

Süß schmecken: Methyl-, Aethyl-, Isopropyl- und Isobutylchlorid; Methylen- und Aethylenchlorid; Chloroform und Methylchloroform; Aethylenchlorhydrin, α-Chlorisopropylalkohol, α-Chlorisobutylalkohol, 2-Chlor-3-hydroxyhexan; Chloräthylenoxyd und Epichlorhydrin.

Nitroäthan und Nitropropan; Dinitropentan und Dinitrohexan; Aethyl- und Propylnitrolsäure.

Methyl-3-penten-2-ol-4, Methyl-3-hexen-2-ol-4, Methyl-3-hepten-2-ol-4; Aethylen-, Trimethylen- und Tetramethylenglykol; Resorzin, Orzin und Betaorzin; Phlorogluzin und Methylphlorogluzin.

Azetophenonoxim und Propiophenonoxim.

p-Methoxy- und p-Aethoxybenzoylbenzoesäure; salizylsaures Natrium, o- und m-kresotinsaures Natrium; Bleiformiat, -azetat, -propionat und -isovalerianat.

Anethol und Anäthol.

Aethyl-, Butyl-, Isobutyl- und Isoamylnitrat; Diazetylresorzin und Diazetylorzin; Diazetyl- und Dibutyrylorzin; Aethyl- und Propylbutyrat.

Betain und α-Homobetain.

Glykokoll, Methyl- und Aethylglykokoll; Glykokoll, Alanin, α-Aminobuttersäure, α-Aminoisobuttersäure, α-Amino-n-valeriansäure, α-Aminomethyläthylessigsäure, α-Amino-n-kapronsäure, α-Aminodiäthylessigsäure; Serin, α-Amino-β-oxybuttersäure; α-Amino-γ-oxybuttersäure und α-Amino-γ-oxyvaleriansäure; β-Methylamino-, β-Dimethylamino- und β-Diäthylamino-α-oxyisobuttersäure.

Pyrozinchon- und Methyläthylmaleinsäureanhydrid.

p-Anisol- und p-Phenetolharnstoff; Amino-p-anisolharnstoff und Amino-p-phenetolharnstoff.

Saccharin und p-Methylsaccharin.

m-Aminobenzonitril und m-Amino-p-tolunitril.

Bitter schmecken: Trinitrobenzol und Trinitrotoluol; Trinitrophenol und Trinitro-m-kresol; Sulfonal, Trional und Tetronal; Triazetin und Tributyrin; Methylimidazolyl-μ-merkaptan, Methyläthyl- und Methylisoamyl-imidazolyl-μ-merkaptan; Theobromin, Koffein, Theozin, 1-Aethyl-3,7-dimethylxanthin, Tetramethyl-, Methyltriäthyl-, Tetraäthylammoniumjodid; Kreatin und Homokreatin; α-Methylamino- und α-Aethylamino-n-kapronsäure; Leuzylglyzinanhydrid und Leuzylalaninanhydrid; Diäthyl- und Dipropylbarbitursäure; Formamid, Azetamid, Propionamid; Diphenyl- und p-Ditolylsulfoharnstoff; Thiobiuret, α-Methylthiobiuret und α-Aethylthiobiuret.

Bitter und darauf süß schmecken: o-benzoylbenzoesaures Natrium, o-, m- und p-xyloylbenzoesaures Natrium, mesitylenphthaloylsaures Natrium.

Süß, dann bitter: Pyrozinchonimid und Methyläthylmaleinimid.

Salzig: Anisyl-2-aminoäthylester-bromhydrat

$$HBr \,.\, NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CO{-}C_6H_4{-}OCH_3$$

und Anisyl-3-aminopropyl(2-isopropyl)ester-bromhydrat

$$HBr \,.\, NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CO{-}C_6H_4{-}OCH_3$$

resp. $$HBr \,.\, NH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}O{-}CO{-}C_6H_4{-}OCH_3.$$

3. Einfluß der Isomerie auf den Geschmack.

Die Isomerie beeinflußt wie alle anderen Eigenschaften so auch den Geschmack. Die beobachteten Einflüsse sind im allgemeinen regellos; nur ausnahmsweise gelingt es, bestimmte Gesetzmäßigkeiten festzustellen. Geschmacksdifferenzen isomerer Verbindungen bilden ebenso die Regel wie etwa Schmelzpunktsdifferenzen. Aus der Fülle des Materials greifen wir einige charakteristische Beispiele heraus:

n-Oktylalkohol: süßlich, Methylheptylkarbinol: bitter; Trimethyltrimethylenglykol: süßlich, 2,2-Dimethylbutandiol-1,3: bitter; Hexantriol-1,2,5: süß-bitter, Hexantriol-1,2,4: bitter; 4-Methylpentantriol-1,2,4: süßlich, 2-Methylpentantriol-1,2,3: bitterlich-süß; Dioxyazetonoxim: süßlich, Glyzeroseoxim: bitter; Morphin: bitter, Isomorphin: geschmacklos.

Ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial liegt im Kapitel der Aminokarbonsäuren vor. Hier kann man feststellen, daß α-Aminokarbonsäuren fast sämtlich süß, β- und γ-Aminosäuren nur ausnahmsweise süß schmecken.

α-Aminopropionsäure: süß, β-Aminopropionsäure: nicht süß: Serin: süß, Isoserin: nicht süß; α-Phenylalanin: süß, β-Phenylalanin: geschmacklos; α-Amino-n-buttersäure: süß, β-Amino-n-buttersäure: geschmacklos; α-Amino-β- und γ-oxybuttersäure: süß, γ-Amino-α-oxybuttersäure: nicht süß, β-Amino-α-oxyisobuttersäure: geschmacklos: α-Amino-n- und -isovaleriansäure: süß, β-Aminoisovaleriansäure: schwach süß, dann schwach bitter; Leuzin süß, Isoleuzin bitter: 1-Methyl-2,2-aminozyklohexanonkarbonsäure: süß, 1-Methyl-4,4-aminozyklohexanonkarbonsäure: geschmacklos.

a-Diäthylharnstoff: süß, s-Diäthylharnstoff: nicht süß; a-Dimethylharnstoff: süß, s-Dimethylharnstoff: bitter; Alanylleuzin: bitter, Leuzylalanin; geschmacklos; Anethol: süß, Estragol: anisartig; Saccharin: süß, Pseudosaccharin: nicht süß; Anol: süß, Chavikol: brennend.

Der Einfluß der Stellungsisomerie auf den Geschmack aromatischer Verbindungen geht aus folgender Tabelle hervor:

	o	m	p
Chlornitrobenzole	süß	geschmacklos	süß
Nitraniline	nicht süß	süß	fast geschmacklos
Nitranisole	stark süß	stark süß	stark süß
Nitrobenzaldoxime	süß, stechend	nicht süß	schwach süß
Nitrobenzoesäuren	stark süß	schwach süß, dann schwach bitter	bitter
Nitrozimtsäuren	schwach bitter	schwach bitter	stärker bitter
Nitrophenole	süß	—	süß
Oxyphenylazimide	sehr süß und brennend	süß und brennend	süß
Oxybenzaldehyde	brennend	nicht süß, ätzend	schwach nach bitteren Mandeln
Oxybenzamide	geschmacklos	bitter	—

	o	m	p
Oxybenzoesaures Natrium	süß	schwach süß, dann bitter	geschmacklos
Kresotinsaures Natrium	stark süß	sehr schwach süß	deutlich bitter
Dioxybenzole	bitter	süß	schwach süß
Zyanphenole	ätzend, nicht süß	süß und beißend	süß und beißend
Oxyphenylharnstoffe	süß	stark süß	—
Tolylharnstoffe	geschmacklos	Spur bitter	süß
Anisylharnstoffe	geschmacklos	—	süß
Phenetylharnstoffe	geschmacklos	—	stark süß
Aethoxy-a-nitro-chinoline	bitter	—	süß
Anisaldoxime	nicht süß	—	stark süß
Kresoxazetsaures Natrium	bitter, dann süß	—	stark süß
Tolunitrile	nach bitteren Mandeln	süß, nach bitteren Mandeln	aromatisch, stark süß
Bromphenyl-iso-nitroazetonitril-natrium	stark süß	—	geschmacklos
Aminobenzoesäure	stark süß	süß	geschmacklos

4-Nitro-2-toluidin: süß, 3-, 5- und 6-Nitro-2-toluidin: geschmacklos, 2-Nitro-4-toluidin: bitter; 4-Nitro-2-aminophenol: süß, 2-Nitro-4-aminophenol: geschmacklos; 4- und 6-Nitro-2-aminobenzoesäure: süß, 3- und 5-Nitro-2-aminobenzoesäure: nicht süß, 4,6-Dichlor-2-nitrophenol und 2,6-Dichlor-4-nitrophenol: bitter, 2,5-Dichlor-4-nitrophenol: nicht bitter; 3-, 4- und 5-Nitrosalizylsäure: bitter, 2-Nitro-3-oxybenzoesäure: süß, 5- und 6-Nitro-3-oxybenzoesäure: sauer; 2-Nitro-m-kumarsäure: süß, 5-Nitro-m-kumarsäure: nicht süß; Orzin: süß, β-Isoorzin: schwach süß, 1,2,6-Dioxytoluol: nicht süß; Aeskuletin: bitter, Daphnetin: adstringierend; Morin: süßlich-bitter, Querzetin: bitter; Pyrogallol: bitter, Phlorogluzin: süß; 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-3-sulfosaures Barium: süß, 1-Methyl-4-isopropyl-2-sulfosaures Barium: herbe-bitter; tyrosinsulfosaures Barium: salzig-bitterlich, isomeres Salz: süß; 3-Aminosalizylsäure: süßlich, 5-Aminosalizylsäure: geschmacklos.

In der Tabelle der Bisubstitutionsprodukte fällt vor allem auf, daß der Süßgeschmack in allen drei isomeren Reihen stark vertreten ist. Denn man muß sich daran erinnern, daß die therapeutisch wertvollen Körper ungleich häufiger in der p- als in der m-Reihe vorkommen.

Die Intensität des Geschmacks ist meist von der Löslichkeit stark beeinflußt, so daß Angaben über sie nicht vergleichbar sind.

4. Einfluß der Stereoisomerie auf den Geschmack.

Seitdem Pasteur beobachtet hatte, daß bei der Behandlung von traubensaurem Ammon mit Schimmelpilzen zunächst die Rechtsweinsäure verzehrt wird, hat man immer wieder feststellen können, wie verschieden die physiologische Wirkung stereoisomerer Verbindungen auf niedere und höhere Organismen ist[1]). Aktive Verbindungen riechen nach F. Tiemann angenehmer als die inaktiven: α- und β-Ionon unterscheiden sich, wenn auch nicht wesentlich, so doch deutlich im Geruch. A. Piutti konstatierte als erster, daß auch der Geschmack von Stereoisomeren verschieden ist. Er fand, daß das eine der beiden Asparagine fade, das andere süß schmeckt. Zur Erklärung dieser Erscheinung machte Pasteur die Annahme, daß durch die Reaktion der beiden optischen Antipoden mit einer aktiven Substanz innerhalb des Schmeckorgans zwei verschiedene Verbindungen entstehen, die sich durch physikalische und chemische Eigenschaften unterscheiden, etwa so, wie durch Behandlung von Traubensäure mit Cinchonin zwei Salze verschiedener Löslichkeit gebildet werden.

Es gibt jetzt eine beträchtliche Zahl von Beispielen, die den Geschmacksunterschied stereoisomerer Körper beweisen. Namentlich hat E. Fischer im Gebiet der Aminosäuren viele Fälle festgestellt. Fast alle Arten der Stereoisomerie sind vertreten, besonders häufig die durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom verursachte, aber auch die durch eine Doppelbindung, sei es zwischen zwei Kohlenstoffatomen, sei es zwischen einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom, hervorgerufene, ferner auch die Cis-Transisomerie in ringförmigen Gebilden. Nur Beispiele von Geschmacksdifferenz von Substanzen, deren Isomerie auf Anwesenheit eines asymmetrischen fünfwertigen Stickstoffatoms beruht, sind bislang nicht bekannt. Verbindungen dieser Art werden wahrscheinlich bitter schmecken.

Bei manchen aktiven Körpern sind keine Geschmacksunterschiede erkannt worden. So schmecken d- und l-Alanin gleich und zwar ziemlich stark süß mit fadem Nachgeschmack. Auch d- und l-Phenylglyzin zeigen keine Geschmacksdifferenz. Sie sind nahezu geschmacklos. d- und l-β-Aminobuttersäure haben gleichen und wenig charakteristischen Geschmack. Die Lösungen von d-, l- und dl-Arabinose

[1]) Siehe Cohn, l. c. S. 94.

sind gleich süß, während der Geschmack der festen Substanzen ihrer Löslichkeit entsprechend verschieden ist. α- und β-Hexylerythrit schmecken süß und erfrischend, Cis- und Cis-trans-Chinit erst schwach süß, dann bitter. Auch die stereoisomeren Formen der Aepfelsäure, Weinsäure, Mandelsäure und Asparaginsäure unterscheiden sich nicht im Geschmack.

Im folgenden sind die bis jetzt erkannten Fälle verschieden schmeckender Stereoisomeren aufgeführt:

Phenylalanin, $C_6H_5-CH_2-CH<^{NH_2}_{CO_2H}$, d: ausgesprochen süß, l: leicht bitter.

Valin, α-Aminoisovaleriansäure, $(CH_3)_2CH-CH<^{NH_2}_{CO_2H}$, d: ganz schwach süß und gleichzeitig etwas bitter, l: ziemlich stark süß, dl: schwach süß, wohl infolge des Geschmackes der l-Verbindung.

Leuzin, α-Aminoisobutylessigsäure, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH<^{NH_2}_{CO_2H}$, d: ausgesprochen süß, l: fade und ganz schwach bitter, dl: schwach süß.

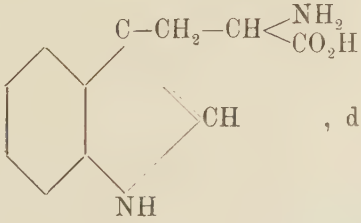
d-Isoleuzin, α-Amino-β-methyl-β-äthylpropionsäure,

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-C_2H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ NH_2-CH-CO_2H \end{array},$$

schwach adstringierend, kreideähnlich,

d-Alloisoleuzin, $\begin{array}{l} CH_3-CH-C_2H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ HCO_2-CH-NH_2 \end{array}$, deutlich süß. Die beiden Verbindungen sind keine optischen Antipoden.

Histidin, $CH<^{NH-CH}_{N-C-CH_2-CH<^{NH_2}_{CO_2H}}$, d: süß, l: bitter bis fade, dl: schwach süß.

Tryptophan,  , d: fast geschmacklos, l: leicht bitter, dl: süß.

Serin, $HO-CH_2-CH<^{NH_2}_{CO_2H}$, d: ausgesprochen süß, l: schwach süß mit fadem Beigeschmack, dl: süß.

γ-Oxyprolin, Oxypyrrolidinkarbonsäure,

$$NH<^{CH_2-CH(OH)}_{CH(CO_2H)}>CH_2,$$

(a): stark süß, (b): fade.

N-Methyl-γ-oxyprolin, $CH_3-N<^{CH_2-CH(OH)}_{CH(CO_2H)}>CH_2$,

(a): stark süß, (b): süßlich-fade.

2-Amino-d-glykoheptonsäure,

$$HO-CH_2-(CH.OH)_5-CH(NH_2)-CH<^{OH}_{CO_2H},$$

α: deutlich süß, mit fadem Nachgeschmack, β: süß, erheblich schwächer als die α-Verbindung.

Glutaminsäure, Aminobrenzweinsäure,

$$HCO_2-CH_2-CH_2-CH<^{NH_2}_{CO_2H},$$

d: eigentümlich; schwach sauer, hinterher fade, l: geschmacklos.

Asparagin, Aminobernsteinsäuremonamid,

$$NH_2-CO-CH_2-CH<^{NH_2}_{CO_2H},$$

d: intensiv süß, l: geschmacklos.

l-Prolyl-phenylalanin,

$$C_6H_5-CH_2-CH<^{NH-CO-CH<^{CH_2-CH_2}_{NH-CH_2}}_{CO_2H},$$

d: bitter, l: geschmacklos.

Diazetylmesoweinsäurenitril,

$$CN-CH(O-CO-CH_3)-CH(O-CO-CH_3)-CN,$$

schwach süß; Diazetyltraubensäurenitril: völlig geschmacklos.

Rhodeohexonsäurelakton, $C_7H_{12}O_6$, α: Anhydrid der Säure

$$CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{CH(OH)}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CO_2H,$$

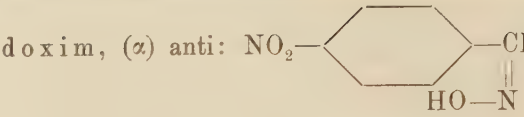
angenehm süß; β: Anhydrid der Säure

$$CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{CH(OH)}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CO_2H,$$

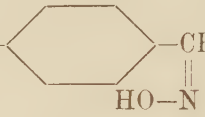
süßlich.

Glykosepentaazetat, $C_6H_7(O{-}CO{-}CH_3)_5O$, α: sehr bitter, β: schwach bitter. Die Stereoisomerie der beiden Verbindungen beruht wahrscheinlich auf der Asymmetrie des mit einem * bezeichneten Kohlenstoffatoms

$$\overset{*}{C}H(O{-}C_2H_3O){-}CH(O{-}C_2H_3O){-}CH(O{-}C_2H_3O){-}CH{-}$$
$$\qquad\qquad\qquad

p-Nitrobenzaldoxim, (α) anti: 

schwach süß, (β) syn: , geschmacklos.

Anisaldoxim, (α) anti:  intensiv

süß; (β) syn: , geschmacklos.

s-Menthol, Methyl-1-isopropyl-3-zyklohexanol-5,

$$(CH_3)_2CH-CH<\begin{matrix}CH_2-CH(CH_3)\\CH_2-CH(OH)\end{matrix}>CH_2,$$

cis: stechend-kühlend, trans: bitter-kühlend.

Ferner unterscheiden sich α- und β-Benzyl-β-aminokrotonsäureester, $CH_3-C(NH-C_7H_7)=CH-CO_2-C_2H_5$, durch den Geschmack. Die α-Verbindung schmeckt gar nicht, die β-Verbindung intensiv süß und pfefferartig. Chinontetrahydrür, Diketohexamethylen, $CO<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CO$, wirkt kühlend, während Isochinontetrahydrür schwach süß schmeckt. Doch ist in diesen Fällen die Art der Isomerie nicht einwandfrei bewiesen.

5. Einfluß der Alkylgruppen auf den Geschmack.

Geringfügige Veränderungen im Molekül haben häufig die größte Rückwirkung auf den Geschmack. Der Eintritt einer Methylgruppe in das Molekül pflegt die Erscheinung der Homologie des Geschmacks hervorzurufen. Es kann aber auch einen Umschlag oder eine Vernichtung des Geschmacks zur Folge haben. Da die zur Erläuterung zur Verfügung stehenden Beispiele nicht sehr zahlreich sind, muß man mit Schlußfolgerungen vorsichtig sein, zumal sich der Einfluß der Isomerie und der Löslichkeitsverschiedenheiten der Beurteilung entzieht.

a) Alkylierung einer NH_2-Gruppe erzeugt häufig Süßgeschmack.

β-Aminopropionsäure: nicht süß (oder äußerst schwach süß), β-Methylaminopropionsäure: süßlich; γ-Aminobuttersäure: nicht süß, γ-Methylaminobuttersäure: süß; β-Amino-α-oxyisobuttersäure: geschmacklos, β-Methylamino-, β-Dimethylamino- und β-Diäthylamino-α-oxyisobuttersäure: süß.

Formamid: bitter, Methylformamid: süßlich; Formylphenetidid: geschmacklos, Methylformylphenetidid: süß; Harnstoff: bitter, a-Dimethyl- und a-Diäthylharnstoff: süß; Sulfamid: nicht süß, Dimethylsulfamid: süßlich.

b) Alkylierung einer sauren Imidgruppe vernichtet den Süßgeschmack.

Ersetzt man den Wasserstoff der Imidgruppe im Saccharin durch ein Alkyl, so schwindet der Süßgeschmack. N-Methylsaccharin und zahlreiche analog zusammengesetzte Verbindungen[1]), die man hergestellt hat, sind völlig geschmacklos. Diese Erscheinung ist ein Spezialfall einer allgemeineren. Denn die Beseitigung des Wasserstoffatoms des Imids durch irgendwelche Gruppen erzeugt stets Geschmacklosigkeit. Die Allgemeingültigkeit dieser Regel kann mit größter Wahrscheinlichkeit behauptet werden. Geeignete Untersuchungsobjekte wären z. B. Pyrozinchonimid und Analoga.

c) Alkylierung einer Hydroxylgruppe vernichtet häufig den Süßgeschmack.

Glykol: süß, Glykolmonomethyläther: nicht süß; o-Oxyphenylharnstoff: süß, o-Aethoxyphenylharnstoff: geschmacklos; Guajakol: süß, Veratrol: nicht süß; Hydrochinonmonomethyläther: süß, Hydrochinondimethyläther: nicht süß. Schon beim Uebergang des süßen Hydrochinons in den Monomethyläther findet eine Schwächung des Geschmacks statt. 3,5-Dioxypyridin: süß, 3,5-Diäthoxypyridin: nicht süß.

d) Eintritt der Alkylgruppe in ein Kohlenstoffsystem.

Häufig tritt Homologie des Geschmacks auf[2]). Im übrigen kann man aus dem geringen Beobachtungsmaterial keine Regeln abstrahieren. Geschmacklose und süße Körper können bitter, bittere und geschmacklose süß werden.

m-Phenylendioxamsäure: geschmacklos, m-Toluylendioxamsäure: süß; Laktid: geschmacklos, α-Oxy-n-buttersäureanhydrid: süß; Phenylharnstoff: bitter, p-Tolylharnstoff: süß; Phlorogluzin: süß, Methylphlorogluzin: süßlich-bitter, Dimethylphlorogluzin: bitter; Azetol: süß,

---

[1]) Siehe Cohn, l. c. S. 716.

[2]) Siehe oben.

Dimethylketol: nicht süß; o-Nitrodiazobenzolsäure: süß, 3-Nitro-4-diazotoluolsäure: nicht süß; Resorzin: süß, 1,2,6-Dioxytoluol: nicht süß.

6. Einfluß der Phenylgruppe auf den Geschmack.

Der Eintritt einer Phenylgruppe in das Molekül eines Süßstoffes oder der Ersatz eines Alkyls durch Phenyl schädigt den Geschmack. Es tritt Umschlag nach bitter oder Geschmacklosigkeit ein. Es scheint für diese Wirkung gleichgültig zu sein, ob das Phenyl an Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff tritt. Einige Beispiele:

Glykol: süß, Phenylglykol: bitter; Glyzerin: süß, Phenylglyzerin: bitter; Glyzin und Alanin: süß, Phenylglyzin: geschmacklos; β-Alanin: schwach süß, β-Phenylalanin: geschmacklos; Azetophenonoxim: süß, Benzophenonoxim: geschmacklos.

Glyzerin: süß, Phenoxypropandiol: bitter: Monochlorhydrin: süß, α-Phenoxy-β-oxy-γ-chlorpropan: bitter; Methylglykosid: süß, Phenyl- und Benzylglykosid: bitter; Glykolsäure: süß, Phenoxazetsäure: bitter.

Methylformamid: süß, Formanilid: bitter; a-Diäthylharnstoff: süß, Diäthyldiphenylharnstoff: bitter; Dimethyltriazen: süß, Diazoaminobenzol: geschmacklos.

Diese Beispiele beweisen die angegebene Regel. Die Geschmacklosigkeit kann auch durch die Verminderung der Löslichkeit, die mit dem Eintritt des aromatischen Komplexes verbunden ist. bedingt sein. Dann dürfte aber eine genauere Prüfung, z. B. in alkoholischer Lösung, wohl bitteren Geschmack ergeben.

Manchmal ist der Süßstoffcharakter so stark ausgeprägt, daß er den verbitternden Einfluß des Phenyls nicht aufkommen läßt. So schmeckt α-Phenylalanin noch süß, wenn auch weniger stark als Alanin.

7. Einfluß der Nitrogruppe auf den Geschmack.

Die Nitrogruppe schädigt den Süßgeschmack. Sie schwächt ihn ab, vernichtet ihn, gibt ihm einen bitteren Beigeschmack oder ersetzt ihn vollständig durch bitteren Geschmack. Für jede dieser Geschmacksänderungen führen wir Beispiele an:

Resorzin: süß, 2-Nitroresorzin: schwach süß; Hydrochinon: süß, Nitrohydrochinon: schwach süß.

3-Nitro-4-kresol: süß, 3,5-Dinitro-4-kresol: geschmacklos; Nitrohydrochinon: schwach süß, 2,5-Dinitrohydrochinon: nicht süß; Anthranilsäure: süß, 3-Nitro-2-aminobenzoesäure und 5-Nitro-2-aminobenzoesäure: nicht süß; Piperonylsäurenitril: süß, o-Nitropiperonylsäurenitril: geschmacklos; Sukrol: süß, Nitrosukrol: nicht süß.

m-Zyanphenol: süß, Nitro-m-zyanphenol: bitter-süß; Phenylalanin: süß, p-Nitrophenylalanin: bitter-süß; Benzaldoximazetsäure: süß, o-Nitrobenzaldoximazetsäure: bitter-süß: p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure: süß, 3′-Nitro-4′-dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure: bitter, dann süß; Saccharin: süß, m-Nitrosaccharin: bitter, dann süß.

Nitrobenzol: süß, m-Dinitrobenzol: bitter; 2-Nitroresorzin: schwach süß, 2,4-Dinitroresorzin: schwach bitter; Phlorogluzin: süß, Nitrophlorogluzin: bitter; 4-Nitro-2-aminophenol: süß, 4,6-Dinitro-2-aminophenol: bitter; o-Nitrodiazobenzolsäure: süß, 2,4-Dinitronitraminobenzol: bitter; Piperonaloxim: süß, 6-Nitropiperonaloxim: bitter; Saccharin: süß, p-Nitrosaccharin: bitter; o-Nitrobenzoesäure: süß, 1,2,4-, 1,2,5- und 1,2,6-Dinitrobenzoesäure: bitter; m-Oxybenzoesäure: süßlich, 4-Nitro-3-oxybenzoesäure: bitter; Salizylsäure: süß, 3,4- und 5-Nitrosalizylsäure: bitter; p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure: süß, 2′-Nitro-4′-dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure: bitter; Benzaldoximazetsäure: süß, p-Nitrobenzaldoximazetsäure: bitter; 2-Diazo-4-nitrophenol: süßlich-bitter, 4,6-Dinitro-2-diazophenol: bitter.

Die hier erwähnten Säuren müssen gewöhnlich, wie erwähnt, als Natriumsalze gekostet werden.

8. Einfluß der Aminogruppe auf den Geschmack.

Bei Eintritt einer Aminogruppe in das Molekül eines Süßstoffs bleibt dessen Geschmack erhalten. Oefters kann man sogar beobachten, daß die Aminogruppe einem geschmacklosen oder bitteren Körper süßen Beigeschmack verleiht. Die nachfolgenden Beispiele sind ungemein charakteristisch:

Phenylalanin: süß, p-Aminophenylalanin: süß, Saccharin: süß, p-Aminosaccharin: süß; Sukrol: süß, Aminosukrol: süß; p-Anisylharnstoff: süß, Amino-p-anisylharnstoff: süß.

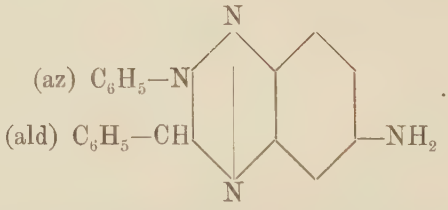
Nitrobenzol: süß, m-Nitranilin: süß; p-Nitrophenol: süß, 4-Nitro-2-aminophenol: süß; p-Chlornitrobenzol: süß, 2-Chlor-5-nitranilin: süß; p-Tolunitril: süß, m-Amino-p-tolunitril: süß; o-Nitrobenzoesäure: süß, 6-Nitro-2-aminobenzoesäure: süß; Salizylsäure: süß, o-Aminosalizylsäure: süß.

Auch die Zuckerarten Arabinamin, Glykamin und Xylamin schmecken gleich ihren Stammsubstanzen süß.

Benzonitril: nicht süß, m-Aminobenzonitril: süß; Sulfonal: bitter, Aminosulfonalchlorhydrat: bitter-süß. Aminoäthylmerkaptan-chlorhydrat schmeckt süßlich-bitter, während Merkaptane an sich bitter schmecken. Schließlich sei noch erwähnt, daß auch m- und p-Aminophenylazimid süß schmecken. Der Geschmack ihrer Muttersubstanz, des Diazobenzolimids, ist nicht bekannt.

9. Einfluß der Sulfogruppe auf den Geschmack.

Das vorliegende Material — es handelt sich ausschließlich um aromatische Verbindungen — ist recht geringfügig. Da die Substanzen durch die Sulfurierung löslich werden, so ist der Prozeß im allgemeinen mit einer Erweckung des Geschmacks verbunden. Doch läßt sich die Wirkung in keiner Weise voraussagen, wenn das Ausgangsmaterial kein Süßstoff ist. Aus einem geschmacklosen Körper können sowohl süße wie bittere Isomere entstehen, ferner auch nur bittere oder nur süße oder schließlich bitter-süße Stoffe. So gibt das geschmacklose Tyrosin bei der Sulfurierung zwei Isomere. Das Bariumsalz der einen Sulfosäure schmeckt salzig und bitter, das der anderen süß. Man kann annehmen, daß im Tyrosin der Süßgeschmack der Aminosäuren latent ist und erst dadurch, daß die Substanz wasserlöslich wird, hervorgerufen wird. Die gleiche Erscheinung beobachtet man am Az-phenyl-ald-phenyl-aminodihydrophentriazin



Wenn in dessen Az-phenylgruppe in o-, m- oder p-Stellung Sulfogruppen eintreten, so entstehen intensive Süßstoffe, während die Sulfurierung des Ald-phenyls einen Bitterstoff erzeugt. p-Methylisopropylbenzol gibt zwei Sulfosäuren, deren Bariumsalze süß resp. herb-bitter schmecken. Aus Pseudokumol, Benzidinsulfon, Methyldiphenylamin und p-Aminoazobenzol entstehen Sulfosäuren, deren Natriumsalze erst bitter, dann süß schmecken.

Ein Süßstoff wird durch Sulfurierung geschädigt.

Es tritt Vernichtung des Geschmacks oder Umschlag nach bitter ein.

Nitrobenzol: süß, m-Nitrobenzolsulfosäure: bitter; p-Chlornitrobenzol: süß, 1-Nitro-4-chlorbenzol-3-sulfosäure: bitter; Phenol: süßlich, p-phenolsulfosaures Natrium: salzig-bitter; Guajakol: süß; guajakolsulfosaures Kalium: bitter, dann süß; Hydrochinon: süß, Hydrochinon-β-disulfosäure: nicht süß; Salizylsäure: süß, sulfosalizylsaures Natrium: nicht süß; m-Oxybenzoesäure: süß, m-Oxybenzoetrisulfosäure: bitter; Sukrol, p-Aethoxyphenylharnstoff: süß, sukrolsulfosaures Natrium: nicht süß.

10. Einfluß der Halogene auf den Geschmack.

In den einfach zusammengesetzten aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen ist das Halogen die Ursache des Geschmackes, und zwar des Süßgeschmackes. Die Zahl der hierhergehörigen süß schmeckenden Verbindungen ist sehr groß und wäre noch beträchtlicher, wenn man „süßlichen Geruch", von dem in der Literatur öfters die Rede ist, als Geschmacksempfindung deuten wollte, wozu man zweifellos meist berechtigt wäre. Die Art des Halogens ist von untergeordneter Bedeutung; denn Chloroform, Bromoform und Jodoform, ferner Aethylenchlorid, Aethylenbromid und Aethylenchlorojodid haben — von feineren Nuancen abgesehen — einen sehr ähnlichen süßlichen Geschmack. Von Fettkörpern mit einem Chloratom ist die überwiegende Mehrzahl süß, weniger mit zwei Chloratomen. Bei Anwesenheit von drei Chloratomen ist nur noch die Hälfte süß, der Rest bitter. Das Zahlenverhältnis der süßen zu den bitteren Substanzen wird also immer ungünstiger. Sobald der Chlorgehalt steigt — auf 4—7 Atome — überwiegt die Zahl der süßen wieder beträchtlich die der bitteren Verbindungen. So kommt es, daß man in der Fettreihe so viele Süßstoffe mit hohem Chlorgehalt antrifft:

1,1,2,2-Tetrachloräthan, Azetylentetrachlorid $CHCl_2—CHCl_2$,
1,1,2,3-Tetrachlorpropan, β-Tetrachlorglyzid $CH_2Cl—CHCl—CHCl_2$,
Pentachloräthan, Trichloräthylidenchlorid $CCl_3—CHCl_2$,
1,2,2,2-Tetrachloräthyläther $CCl_3—CHCl—O—C_2H_5$,
1,2,2,2,2,2′-Pentachloräthyläther $CCl_3—CHCl—O—CH_2—CH_2—Cl$,
Perchlorvinyläther $CCl_2=CCl—O—CCl=CCl_2$,
Tetrachloräthylmilchsäureäthylester
$CCl_3—CHCl—O—CH(CH_3)—CO—O—C_2H_5$,

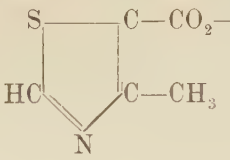
Oxaminsäureperchloräthylester, Chloroxaminäther $NH_2—CO—CO—O—C_2Cl_5$,
Tetrachloräthyldisulfid $C_2H_3Cl_3—S—S—C_2H_3Cl_2$,
Perchlorazeton, Chlorkarbäthamid $C_5H_4Cl_7N_3O_2$ (?) und
Perchlorzyanpropionamid $CCl_2(CN)—CCl_2—CO—NH_2$.

Chloralverbindungen schmecken, wenn überhaupt, meist bitter, so Chloralhydrat, Chloralamid, Chloralformamid, Chloralimid, Chloralose. Bromhaltige Geschmacksstoffe sind in der Fettreihe in viel geringerer Zahl als chlorhaltige bekannt. Etwa die Hälfte schmeckt süß. Doch muß man hierbei berücksichtigen, daß bei diesen Süßstoffen das Halogen die Urbedingung des Geschmacks ist, während die bitteren auch ohne Anwesenheit des Halogens zum großen Teil so schmecken würden, weil sie der zufällig besonders gut bearbeiteten Peptidgruppe angehören oder Ammoniumverbindungen darstellen, die an sich zu bitterem Geschmack neigen. Schmeckende Jodverbindungen sind nicht sehr zahlreich. Sicher ist, daß unter den Monojodverbindungen der Fettreihe der Süßgeschmack weitaus überwiegt. Auch bei den höher jodierten Substanzen scheint er vorzuherrschen, stets den Geschmack begründend.

In aromatischen Verbindungen ist das Halogen keine Wesensgrundlage des Geschmacks, sondern nuanciert ihn nur. Ein aromatischer Süßstoff wird manchmal durch ein Chloratom in seiner Qualität nicht beeinträchtigt. So schmecken die Chlorderivate des Nitrobenzols (o- und p-Verbindung), des m-Nitranilins und Hydrochinons noch süß wie die Ausgangsmaterialien. Meist tritt aber eine deutliche Abschwächung, eine Vernichtung des Geschmacks, ein Beischlag von bitter bzw. ein Umschlag in diese Qualität ein. o- und p-Chlornitrobenzol schmecken nicht mehr so süß wie Nitrobenzol, Chlorhydrochinon weniger süß als Hydrochinon. Chlorresorzin, m-Chlornitrobenzol, Di- und Trichlorhydrochinon schmecken nicht mehr süß. p-Chlorsaccharin, m-Chlorphenylalanin, 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol besitzen neben dem Süßgeschmack der Urprodukte bitteren Neben- oder Nachgeschmack. 4-Chlor-m-aminobenzoesäure, 4,6-Dichlor-2-nitrophenol und 2,6-Dichlor-4-nitrophenol schmecken bitter, während m-Aminobenzoesäure, o- und p-Nitrophenol süß sind. Brom ändert in den wenigen Fällen, welche bekannt sind, meistens nichts an der Geschmacksqualität des Ausgangsmaterials. Denn die Süßigkeit des m-Nitranilins wird durch ein Bromatom, die der p-Oxybenzoylbenzoesäure, des o-Nitrophenols und des Phenylalanins sogar durch zwei Bromatome nicht beseitigt. Und ebenso wird der Bittergeschmack

des Tetranitrophenols, der Pikrinsäure und der Diphensäure durch Bromierung anscheinend nicht beeinträchtigt. Manchmal wird aber durch diese Operation in einen Süßstoff eine bittere Komponente hineingebracht, so in das Saccharin und in die Toluolphthaloylsäure. Jod bewirkt häufiger einen Umschlag des süßen Geschmacks nach bitter — so schmecken p-Jodsaccharin, Jodresorzin und Dijodnitrophenol im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien bitter — oder es beeinträchtigt doch die Intensität des Geschmacks.

Eine Vermehrung des Beobachtungsmaterials dürfte wohl zu der Regel führen, daß der Süßgeschmack aromatischer Verbindungen durch Halogene im allgemeinen beeinträchtigt, geschwächt oder vernichtet, ganz oder teilweise in bitter umgewandelt wird. Am deutlichsten kann man zurzeit diese Erscheinung, die mit dem Verhalten der Nitrogruppe augenfällige Analogie hat, bei den Chlor- und Jodverbindungen beobachten. Den schwächsten verbitternden Einfluß hat das Fluor, den stärksten das Jod. Der 4-Methylthiazol-5-karbonsäureester



scheint durch Eintritt der Halogene nur eine Schädigung seiner Süßstoffintensität, die bei der Jodierung am größten ist, zu erleiden. In der Saccharingruppe tritt dagegen der Einfluß der Halogengruppe mit großer Deutlichkeit hervor. Fluor, Chlor und noch mehr Brom geben dem Süßstoff einen bitteren Beischlag, Jodsaccharin schmeckt rein bitter. Der Vorgang erinnert lebhaft an die Vertiefung des Farbtons, den das Fluoreszein durch Halogenisierung erfährt.

11. Einfluß der Methoxylgruppe auf den Geschmack.

Die Methoxylgruppe beeinträchtigt den süßen Geschmack aromatischer Verbindungen nicht, sondern hat im Gegenteil die Tendenz, geschmacklose Substanzen in süße zu verwandeln und eine bittere Geschmackskomponente durch eine süße zu ersetzen.

Nitrobenzol: süß, o-, m- und p-Nitranisol: süß; Phenol: süßlich, Guajakol und Hydrochinonmonomethyläther: süß; Resorzin: süß, Phloro-

gluzinmonomethyläther: süß; Benzaldoximazetsäure: süß, o- und p-Anisaldoximazetsäure: süß; Azetophenonoximazetsäure: bitter, dann süß; p-Methoxyazetophenonoximazetsäure: bitter, dann süß.

Benzonitril: nicht süß, Anisonitril: süß.

Phenoxazetsäure: bitter, Guajakoxazetsäure: bitter, dann süß; o-Benzoylbenzoesäure: bitter, dann süß, p-Methoxybenzoylbenzoesäure: süß; Phenylharnstoff: bitter, p-Methoxyphenylharnstoff: süß.

An dieser Regel können einige Ausnahmen, die durch besondere Struktur-, vielleicht auch Löslichkeitsverhältnisse ihre Aufklärung finden dürften, nichts ändern: p-Oxybenzaldoxim verliert beim Uebergang in Vanillinoxim seinen geringen Süßgeschmack, desgleichen Azetophenonoxim bei der Ueberführung in p-Methoxyazetophenonoxim usw. Der Eintritt einer zweiten Methoxylgruppe in das Molekül kompliziert die Verhältnisse wesentlich. Doch gibt es nur wenige Geschmacksstoffe dieser Art. Ueber den Einfluß der Aethoxylgruppe auf den Geschmack kann nichts Sicheres gesagt werden. Doch ist er dem des Methoxyls durchaus nicht immer gleich. p-Aethoxyphenylharnstoff schmeckt zwar noch süß wie das niedere Homologe und 6-Aethoxy-5-nitrochinolin ist süß, während 5-Nitrochinolin selbst bitter ist; aber p-Aethoxybenzonitril und p-Aethoxysaccharin besitzen keinen Süßgeschmack im Gegensatz zum Anisonitril und Saccharin.

12. Einfluß des Schwefels auf den Geschmack.

Der Schwefel kommt in zahlreichen Geschmacksstoffen vor und ist vielfach der Träger ihres Geschmacks. Meist zeichnen sich Schwefelverbindungen durch bitteren, zum Teil äußerst intensiven Geschmack aus. Wenn der Schwefel eine Aethingruppe im Ringsystem ersetzt, dann sind seine spezifischen Eigenschaften wie chemisch so auch physiologisch maskiert. Thiophenverbindungen ähneln entsprechenden Benzolabkömmlingen, Thiazole den Pyridinen, Benzthiazole den Chinolinen. So kommt es, daß Nitrothiophen ebenso süß wie Nitrobenzol schmeckt, und daß Azetothienonoximazetsäure auch im Geschmack ein Analogon der süßen Azetophenonoximazetsäure ist. Sehr wünschenswert wäre es, die Analoga des schon erwähnten Methylthiazolkarbonsäureesters und seiner Halogenderivate, die süß schmecken, in der Pyridinreihe herzustellen, um die Geschmacksqualitäten vergleichen zu können.

Wenn der Schwefel in merkaptanartiger oder sulfidischer Form vorliegt, entstehen Bitterstoffe: Mer-

kaptane, Thiophenole, Merkaptale, Sulfide, Disulfide. Als Ausnahmen sind Di- und Tetrachloräthyldisulfid

$$CH_2Cl{-}CH_2{-}S{-}S{-}CH_2{-}CH_2Cl \text{ resp. } C_2H_3Cl_2{-}S{-}S{-}C_2H_3Cl_2$$

zu erwähnen, Verbindungen, in denen der Einfluß des Halogens, dem sie ihren Süßgeschmack verdanken, den des Schwefels zurückdrängt.

Verbindungen mit vierwertigem Schwefel, Sulfiniumbasen, Thioniumchinone und Thetine, schmecken bitter, in einigen Fällen gleichzeitig salzig oder nur salzig. Diphenylsulfidmethylsulfat und Dimethylthetin schmecken salzig, die Anlagerungsprodukte des Dimethylsulfats an α- und β-Naphthylsulfid salzig bis bitter.

Wenn der Schwefel in Thiokarbonylform — CS — vorliegt, so entstehen bitter schmeckende Substanzen: Thioamide, Thioharnstoffe, Thiobiurete und Dithiobiurete. Auffallend schwach ist aber der Geschmack der Diäthylthiobarbitursäure

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO{-}NH \\ CO{-}NH \end{matrix}\!\!>\!CS.$$

Die Verbindung sollte eigentlich stark bitter schmecken, weil sowohl der Diäthylbarbitursäure wie dem Sulfoharnstoff dieser Geschmack zukommt. Durch Süßgeschmack zeichnen sich Xanthogensäureester aus:

Aethylxanthogensäuremethylester $C_2H_5{-}O{-}CS{-}S{-}CH_3$,
Xanthogensäureester $C_2H_5{-}O{-}CS{-}S{-}C_2H_5$,
Isobutylxanthogensäureester $(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}O{-}CS{-}S{-}C_2H_5$,
Trithiokohlensäurediäthylester $C_2H_5{-}S{-}CS{-}S{-}C_2H_5$.

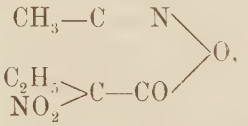
Kompliziertere Verhältnisse treten ein, sobald der Schwefel in direkter Bindung an Sauerstoff haftet. Sulfinsäureester, wie Sulfonal, Trional, Tetronal usw. schmecken ausnahmslos bitter. Nur Aminäthylmerkaptan-chlorhydrat hat süßen Nachgeschmack. Sulfamide, von denen nur wenige bekannt sind, sind mit alleiniger Ausnahme des süßen s-Dimethylsulfamids $CH_3{-}NH{-}SO_2{-}NH{-}CH_3$ bitter. Sulfimide schmecken süß, wenn nicht der Einfluß bestimmter Gruppen (NO_2, J) Verbitterung hervorruft. Beseitigung des Wasserstoffs der Imidgruppe vernichtet den Geschmack.

Ueber Sulfosäuren siehe unten!

13. Einfluß der Festlegung von Imid- und Hydroxylgruppen auf den Geschmack.

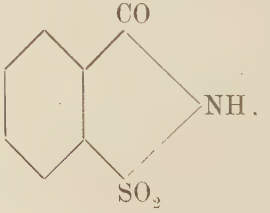
Bei weitem die meisten Süßstoffe enthalten Hydroxylgruppen, die die Ursache des Geschmacks sind, in alkoholischer oder phenolischer Form, als Oxim, Karboxyl usw. Der Wasserstoff des Hydroxyls ist reaktionsfähig. Eine andere Klasse von Süßstoffen enthält eine „saure" Imidgruppe, deren Wasserstoff gleichfalls leicht durch andere Komplexe ersetzt werden kann. Bei Ausführung einer solchen Reaktion findet eine durchgreifende Veränderung nicht nur des chemischen, sondern auch des physiologischen Charakters der Verbindung statt. Der Geschmack wird geschwächt, vernichtet oder noch häufiger in bitter umgewandelt. Der Verlust des Geschmacks könnte vielfach auf den der Löslichkeit zurückgeführt werden; denn letztere wird meist gemindert oder eingebüßt, wenn man durch irgendwelche Reaktionen das freie Hydroxyl (Imid) beseitigt. Doch ist diese Erklärung unzutreffend, sobald es sich um einen Umschlag von süß in bitter handelt.

Die Ansicht, daß allen Süßstoffen eine Gruppe, welche reaktionsfähigen Wasserstoff enthält, eigen ist, kann leicht als falsch bewiesen werden. Vom Kohlenoxysulfid, das überhaupt keinen Wasserstoff enthält, abgesehen, ist auch in folgenden Süßstoffen der Wasserstoff fest gebunden: Pyrozinchonsäureanhydrid, Methyläthylmaleinsäureanhydrid, Nitrobenzol, Nitrothiophen, o-, m- und p-Nitranisol, Anisonitril, p-Tolunitril, Furfurnitril, o-Zyanbenzolsulfochlorid, Isonitrosoazetonmethyläther, Nitromethyläthylisoxazolon



5-Nitro-6-äthoxychinolin, ferner in vielen Aethern, Estern usw., usw.

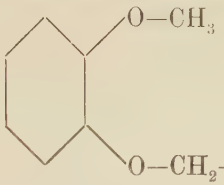
Saccharin,



ist zurzeit das einzige Imid, das zum Beweise obiger These herangezogen werden kann. Es wird durch jedwede Gruppe (Alkyl, Aryl, Azyl), die den Wasserstoff des Imids ersetzt, geschmacklos. Außerordentlich zahlreich sind dagegen die Beispiele, welche für das Hydroxyl den Satz beweisen. Sie werden durch drei Prozesse, die Aetherbildung, Esterifizierung und Amidbildung, geliefert.

a) Aetherbildung.

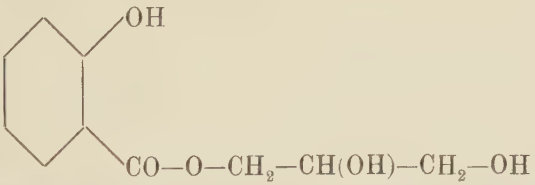
Glykol: süß, Glykolmonomethyläther: nicht süß; Glyzerin: süß, Glyzerinäther: geschmacklos; o-Oxyphenylharnstoff: süß, o-Aethoxyphenylharnstoff: geschmacklos; Hydrochinon: süß, Hydrochinonmonomethyläther: süßlich, Hydrochinondimethyläther: nicht süß; Phenol und α-Monochlorhydrin: süß, α-Phenoxy-β-oxy-γ-chlorpropan $C_6H_5-O-CH_2-CH(OH)-CH_2Cl$: bitter; Guajakol: süß, Brenzkatechindimethyläther: nicht süß; Guajakol und Glyzerin: süß, Guajamar



bitter; Phenol und Glykose: süß, β-Phenolglykosid: bitter.

b) Esterbildung.

Glykose: süß, Glykosetriazetat: bitter; Salizylsäure: süß, Azetylsalizylsäure: nicht süß; Phenylsalizylsäure: süßlich, Phenylsalizylsäuremethylester: bitter; β-Dimethylakrylsäure: süßlich, dann bitter; β-Dimethylakrylsäureäthylester: bitter; Salizylsäure und Glyzerin: süß, Glykosal



bitter; Salizylsäure: süß, Salizylid: geschmacklos; Ekgonin: süßlich, Kokain: bitter.

c) Amidbildung.

Salizylsäure: süß, Salizylamid: geschmacklos; Glyzin: süß, Glyzinamid $NH_2-CH_2-CO-NH_2$: nicht süß; o-Nitrobenzoesäure: süß, o-Nitro-

benzamid: bitter; Alanin und Glyzin; süß, Alanylglyzin: fast geschmacklos; Glyzin und d-Valin: süß, Glyzyl-d-valinanhydrid: bitter.

Die Beispiele ließen sich beliebig vermehren.

14. Einfluß des Molekulargewichts auf den Geschmack.

Eine Erscheinung, die sich öfters wiederholt, kann sich der Beobachtung nicht entziehen, daß nämlich die Angehörigen einer Familie mit steigendem Molekulargewicht ihren Geschmack von süß nach bitter hin ändern. Bei Betrachtung der zwei- und dreiwertigen Alkohole zeigt sich sehr deutlich diese Tendenz. Die niedrigen Mitglieder dieser Familien werden als „süß" bezeichnet. Dann kommt die Bezeichnung „süßlich" auf. Dann mischen sich mit weiterer Erhöhung des Molekulargewichts den süßen bereits vereinzelt bittere Substanzen bei, und die höchsten Glieder schmecken schließlich sämtlich bitter. Besonders instruktiv ist die Tabelle der Glykole: Aethylen- und Trimethylenglykol schmecken süß, Propylenglykol süßlich, Tetramethylenglykol wenig süß, Amylen-, γ-Pentylen-, δ- und n-Hexylenglykol bitter. Ebenso bei den Trihydroxylverbindungen: Glyzerin schmeckt stark süß; Butenyl-, β-Pentenyl- und Amylglyzerin sind süß, Isohexylglyzerin süßlich, Hexylglyzerin süß-bitter, Hexenylglyzerin bitterlich-süß, 1,2,4-Hexantriol bitter, 1,2,4-Trihydroxy-6-heptadien äußerst bitter. Aehnliche Beobachtungen kann man bei den Glykosiden machen. Ferner: Phlorogluzin: süß, Methylphlorogluzin: süßlich-bitter, Trimethylphlorogluzin: bitter. Die Erscheinung würde zweifellos noch deutlicher hervortreten, wenn man sich nicht darauf beschränken müßte, nur die gröberen Strukturverhältnisse zu berücksichtigen. Daß sich vielfach mit der Erhöhung des Molekulargewichts der Geschmack abschwächt und schließlich verliert, ist nicht verwunderlich — von der Minderung der Löslichkeit abgesehen —, da das Verhältnis der geschmackbildenden Atomkomplexe zum Gesamtmolekül immer ungünstiger wird. Ebensowenig ist es auffallend, daß z. B. bei Polyhydroxylverbindungen das Gesetz nicht beobachtet wird, wenn durch das Wachsen der Hydroxylzahl der Süßstoffcharakter in ähnlicher Proportion verstärkt wird, wie das Molekulargewicht steigt.

15. Sapophore Gruppen.

Nach dem Vorangegangenen wird füglich nicht bestritten werden können, daß Geschmack und Konstitution in engem Zusammenhang

stehen. Auf dem Gebiet der Farb- und Riechstoffe muß man sich darauf beschränken, die Ursache der Farbe bzw. des Geruchs zu ergründen, während man auf dem des Geschmacks weiter gehen und sich die Frage nach der Ursache einer der vier Geschmacksqualitäten vorlegen kann. Die Schwierigkeiten, die sich der Lösung entgegenstellen, sind schon erwähnt worden: fast jede Geschmacksqualität ist in jeder chemischen Familie vertreten, geringfügige Aenderungen der Struktur können völligen Geschmacksumschlag zur Folge haben und zahlreiche Verbindungen weisen mehrere Geschmacksqualitäten auf.

Wir stellen fest: Polyhydroxylverbindungen schmecken süß, α-Aminosäuren süß, o-Benzoylbenzoesäuren süß-bitter, hochnitrierte Körper, nitrierte Nitramine, Nitrobenzol(naphthalin)sulfosäuren bitter. Wohl gibt es in den meisten dieser Familien einige Angehörige, die einen abweichenden Geschmack haben. Dieser ist dann durch spezielle Ursachen, Strukturverhältnisse usw. gegeben, deren Erkenntnis uns heute noch abgeht. Davon abgesehen steht der Grundcharakter des Geschmacks in diesen Körperklassen fest. Er wird durch die Anwesenheit bestimmter Gruppenbündel im Molekül bedingt:

$$(OH)_x \text{ süß}, \quad C{<}^{NH_2}_{CO_2H} \text{ süß}, \quad o\text{-}{}^{CO}_{CO_2H} \text{ süß-bitter}, \quad (NO_2)_x \text{ bitter},$$

$$(NO_2)_xNH{-}NO_2 \text{ bitter}, \quad {}^{NO_2}_{SO_3H} \text{ bitter}.$$

Ferner schmecken viele Repräsentanten der Oximazetsäuren, Azimidoverbindungen, Oxime und Nitrile süß. Ihr Geschmack ist von den Gruppen

$$=N{-}O{-}CH_2{-}CO_2H, \quad \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>N{-}, \quad =N{-}OH \text{ und } -CN$$

abhängig. Tertiäre Amine, Ammoniumbasen und Betaine, Sulfhydrate, Sulfide, Disulfide, Thioamide und Thioharnstoffe schmecken bitter. Man wird ihren Geschmack auf die Atome bzw. Atomkomplexe

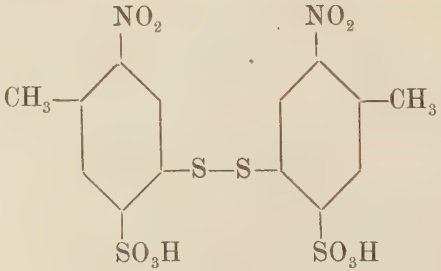
$$N{\equiv}, \quad =N{\equiv}, \quad CH_2{<}^{N\equiv}_{CO}{>}O, \quad -SH, \quad -S-, \quad -S{-}S- \text{ und } =CS$$

zurückzuführen berechtigt sein. Vielleicht wird man bei Vermehrung des Beobachtungsmaterials die eine oder andere Gruppe (CN, NOH) aus obiger Zusammenstellung entfernen müssen, während man möglicherweise andere Gruppenbündel $\left(m\text{-}{}^{NO_2}_{NH_2},\ o\text{-}{}^{NO_2}_{OH}\right)$ wird einreihen können. Unbedingt muß aber daran festgehalten werden, daß die

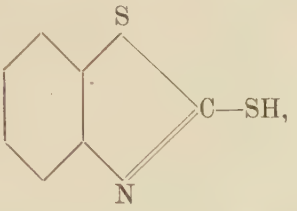
einzelne NO_2- oder OH-Gruppe nicht der Träger eines bestimmten Geschmacks ist, sondern nur überhaupt geschmackverleihend („sapophor") wirkt. Erst durch ihre Vereinigung mit anderen gleich- oder ungleichartigen Gruppen wird sie befähigt, einen spezifischen Geschmack hervorzurufen. Dagegen ist das Gruppenbündel $C<^{NH_2}_{CO_2H}$ stets der Träger süßen Geschmacks („dulzigen"). Die Gruppen bzw. Atome —SH, —S—, —S—S— haben stets Bitterkeit im Gefolge („amarogen"), und die Komplexe $-CO_2H$ und $-SO_3H$ erzeugen stets sauren Geschmack („azidogen").

Viele Verbindungen enthalten mehrere Gruppen bzw. Gruppenbündel, die den Geschmack nach einer bestimmten Richtung zu beeinflussen vermögen. Man sollte a priori annehmen, daß stets eine Vertiefung des Geschmacks eintreten müsse, wenn diese Gruppen gleichgerichtet sind, d. h. denselben Geschmack zu erzeugen pflegen. In Wirklichkeit ist das auch häufig der Fall. Doch sind Ausnahmen, die nur zum Teil durch Aenderung der Löslichkeit erklärt werden können, nicht selten. Am wichtigsten sind die Fälle, in denen mehrere Bitter- oder Süßigkeit erzeugende Komplexe dem Molekül angehören. Sie verstärken sich, wenn sie gleichgerichtet sind und beeinflussen sich in verschiedener Weise, wenn sie für sich allein verschiedenen Geschmack auslösen. Vielfach kann man auch keine bestimmten Gruppen zur Erklärung des Geschmacks heranziehen, sondern muß sich mit der Feststellung begnügen, daß dieser oder jener Körper eine Vereinigung mehrerer Süß- oder Bitterstoffe in sich darstellt.

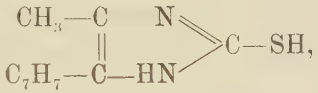
Es ist z. B. klar, daß Thiopikrinsäure ausnehmend bitter schmecken muß, weil sie einmal das SH-Radikal, ferner aber das Bündel der drei Nitrogruppen, somit zwei Bitterkeit hervorrufende Komponenten, enthält. Amarin schmeckt als tertiäre Base bitter; Trinitroamarin muß also denselben Geschmack in erhöhtem Maße besitzen. Disulfide und Nitrosulfosäuren sind bitter; also muß die Verbindung



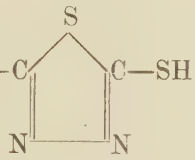
sehr bitter sein. Zahlreiche Alkaloide enthalten zwei tertiäre Stickstoffatome, deren amarogene Wirkung sich addiert. Weitere Beispiele: Thiokarbamidothiophenol



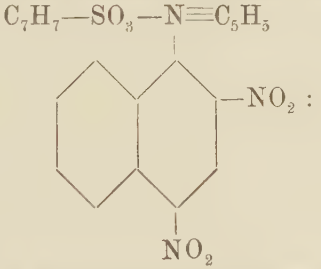
Methylbenzylimidazolyl-μ-merkaptan



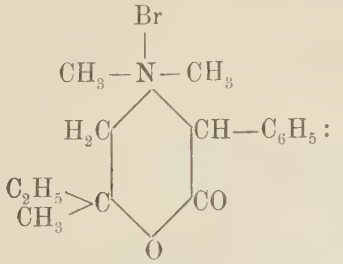
Thiobiazolon-α-thiol HS—



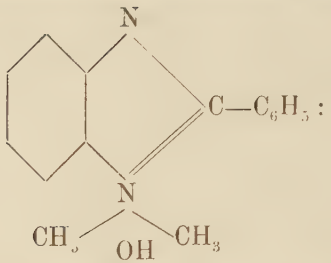
sind Kombinationen tertiärer Basen mit Merkaptan, Diäthylendisulfidthetin $S<^{CH_2—CH_2}_{CH_2—CH_2}>S<^{CH_2}_{O}>CO$ von Sulfid und dem amarogenen Thetinkomplex; p-Toluolsulfonsäure-dinitronaphthylpyridinium



zwei Nitrogruppen und fünfwertiger Stickstoff; Phenyldimethyläthylmethyl-morpholonammoniumbromid



fünfwertiger Stickstoff und amarogener Laktonkomplex; Benzenyldimethyl-o-phenylendiamin



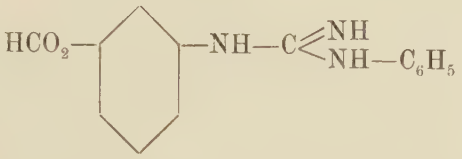
drei- und fünfwertiger Stickstoff; β-Phenolglykosidtetraazetat: Phenolglykosid und Ester, beides Bitterstoffe; Tetraazetylzuckersäureester: Kombination zweier Ester; Chloralthiobenzamid: Kombination von zwei Bitterstoffen.

Weniger zahlreich sind die Beispiele von Verbindungen, in denen zwei dulzigene Gruppen ihre Wirkung vereinigen. d-Glykosaminsäure $HO—CH_2—(CH\,.\,OH)_3—CH<^{NH_2}_{CO_2H}$ ist eine Vereinigung einer α-Amidosäure mit einem hydroxylreichen Körper, β-Resorzylsäure von zwei Süßstoffen: Resorzin und Salizylsäure. 2-Nitro-3-oxybenzoesäure ist eine Kombination von drei Süßstoffen: o-Nitrophenol, o-Nitrobenzoesäure und m-Oxybenzoesäure. Aehnlich verhält es sich mit 4-Nitro-2-aminobenzoesäure (Anthranilsäure und m-Nitranilin), 6-Nitro-2-aminobenzoesäure (o-Nitrobenzoesäure, Anthranilsäure, m-Nitranilin, alle süß!) und 4-Nitro-2-aminophenol (m-Nitranilin und p-Nitrophenol, beide süß).

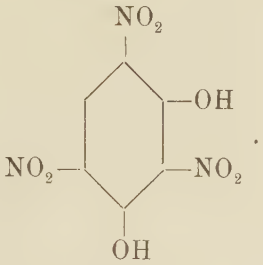
Mehrfach kann man beobachten, daß eine Vereinigung mehrerer gleichartiger Geschmacksstoffe in einem Molekül nicht die zu erwartende Verstärkung des Geschmacks zur Folge hat, sondern seine Vernichtung. So ist z. B. die — wasserlösliche — Diäthylthiobarbitursäure fast ohne Geschmack, während sie als Sulfoharnstoff wie als Diäthylbarbitursäure bitter schmecken sollte. 2-Nitro-4-aminophenol ist geschmacklos, während seine Bestandteile, m-Nitranilin und o-Nitrophenol, starke Süßstoffe sind. Möglicherweise findet hier ein intermolekularer Vorgang statt, den man der Interferenz des Lichtes vergleichen könnte.

Bei Verbindungen, in denen verschiedenartig wirkende Gruppen, dulzigene und amarogene, gleichzeitig vorkommen und in Wettstreit treten, ist es zurzeit noch unmöglich, den Geschmack vorauszusagen. Es können beide Geschmacksqualitäten nebeneinander bestehen bleiben: 4-Nitrophenol schmeckt süß, eine Diazoverbindung bitter, 4-Nitro-2-diazophenol bitter-süß. Vielleicht gehört hierher auch das Dioxy-

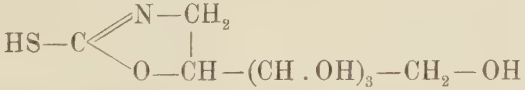
diphenylsulfon $C_{12}H_{10}SO_4$, das bitter und süß schmeckt. Letzteren Geschmack verdankt es den Hydroxylen, ersteren wohl der SO_2-Gruppe. m-Aminobenzoesäure schmeckt süß, ein Guanidin bitter, Phenylbenzglykozyamin



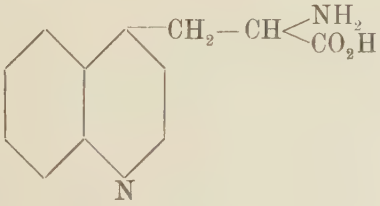
bitter, dann süßlich. Es kann ferner eine intermolekulare Geschmackskompensation stattfinden. Sehr charakteristisch ist das Beispiel der Styphninsäure



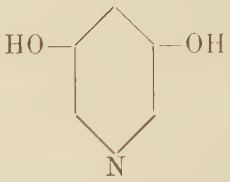
Sie enthält die beiden in verschiedenem Sinne wirkenden Gruppenbündel $(NO_2)_3$ und $(OH)_2$, deren Vereinigung sich fast aufhebt, so daß der eigenartige adstringierende Geschmack entsteht, dem die Verbindung ihren Namen verdankt. In ähnlicher Weise paralysieren im 2-Merkapto-5-butyltetroloxazolin



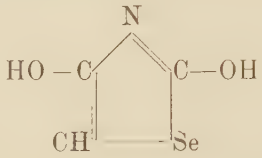
die vier Hydroxylgruppen die amarogene Wirkung der Sulfhydrylgruppe und des tertiären Stickstoffatoms, so daß Geschmacklosigkeit resultiert. Am häufigsten ist schließlich der Fall, daß im Wettstreit der Geschmacksqualitäten die eine die Oberhand gewinnt und die andere völlig unterdrückt. Tryptophan



schmeckt süß, weil die dulzigene Kraft des Komplexes $C<^{NH_2}_{CO_2H}$ stärker als die amarogene des tertiären Stickstoffatoms ist. Im 3,5-Dioxypyridin



und Trioxychinolin $C_9H_7O_3N$, ferner im $\alpha\mu$-Dioxyselenazol



verdrängt der Süßgeschmack der Hydroxyle den vom Stickstoff erzeugten Bittergeschmack, im l-Erythrosediazetamid

$$HO{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH(NH\,.\,CO\,.\,CH_3)_2$$

den der Azetamidkomplexe, im Aethylenchlorosulfid

$$C_2H_3Cl_2{-}S{-}S{-}C_2H_3Cl_2$$

das Halogen den der Sulfidgruppe. Anderseits schmeckt Monobenzoylglyzerin bitter trotz zweier Hydroxylgruppen, weil die Bitterkeit des Esters die Süßkraft der Hydroxyle zu vernichten vermag. Verbindungen von Zuckerarten mit aromatischen Basen schmecken stets bitter. Sehr häufig vermögen eine oder zwei Nitrogruppen den Süßgeschmack mehrerer Hydroxyle zu unterdrücken, so im Nitrophlorogluzin, im Dinitroresorzin und Dinitrohydrochinon, oder Süßstoffe in Bitterstoffe zu verwandeln (Nitrosaccharin, Nitrosalizylsäure). Pikraminsäure ist eine Vereinigung dreier Süßstoffe (o-Nitrophenol, m-Nitranilin, 4-Nitro-2-aminophenol) und zweier Bitterstoffe (m-Dinitrobenzol und 1,3,4-Dinitrophenol), deren Geschmack durchdringt.

Organische Salze und Doppelsalze zeigen keinen Mischgeschmack, sondern den Geschmack der Komponenten getrennt, neben- oder nacheinander. Möglicherweise sind die Salze beim Schmecken dissoziiert. Resorzin-Hexamethylentetramin schmeckt süß wie seine Bestandteile, Chinin-Saccharin erst süß, dann bitter, ebenso Antipyrinsalizylat, guajakolsulfosaures Chinin bitter und sauer, Furfurinsulfat sauer und bitter, Theobromin-Natriumformiat salzig-bitter, ebenso

Furfurinperchlorat, Magnesiumsalizylat süß-bitterlich. Wenn der Geschmack des einen Bestandteils sehr stark ist, kann er natürlich den des anderen verdecken. Deshalb schmecken Theobrominnatrium-Natriumsalizylat und Phenokollsalizylat süß, während im Urotropintriborat (salzig-bitter) der schwache Süßgeschmack der Base nicht mehr zur Geltung kommt. In der Doppelverbindung von 2 Mol. Jodoform mit 1 Mol. Tetramethylammoniumjodid unterdrückt der Süßgeschmack des Jodoforms den Bittergeschmack der Ammoniumbase.

Spezieller Teil.

1. Halogenverbindungen.

Dieses Kapitel umfaßt Substanzen, in denen das Halogen für den Geschmack von ausschlaggebender Bedeutung ist. Sie gehören ausnahmslos der Fettreihe, Alkoholen, Aethern, Estern usw. an. Da sie zum großen Teil flüchtig sind, so wird ihr Geschmack schon beim Einatmen vom Beobachter bemerkt. Aus diesem Grunde ist die Zahl schmeckender Halogenverbindungen eine relativ große. Eine weitere Erklärung hierfür ist durch die Tatsache gegeben, daß sie zu den am längsten bekannten und deshalb am besten erforschten Stoffen der organischen Chemie gehören, und daß sie zum Teil medizinische Anwendung finden.

Vielfach können Halogene einander vertreten, ohne eine Geschmacksänderung hervorzubringen. Den schon S. 23 angeführten Reihen schließen sich noch folgende Serien süß schmeckender analog konstituierter Substanzen an:

CH_2Cl_2, CH_2ClBr, CH_2BrJ, CH_2J_2;
C_2H_3ClJ, $C_2H_3Br_2J$, C_2H_3ClBrJ;
$C_3H_5Cl_2F$, $C_3H_5Br_2F$;
$Cl—CH_2—CH_2—OH$, $J—CH_2—CH_2—OH$.

Auch die Homologie des Geschmacks tritt in zahlreichen Gliedern auf.

Bei einem Ueberblick über das gesamte Material fällt in die Augen, daß bei den niederen Halogenverbindungen der süße Geschmack fast ausnahmslos vorherrscht. Er löst sich bei den höchstmolekularen in Tastempfindungen auf oder schlägt auch in bitter um.

Der Eintritt von viel Chlor erzeugt in zahlreichen Fällen süßen Geschmack (siehe S. 23).

Halogenkohlenwasserstoffe.

Die niederen Glieder mit einem Halogenatom schmecken süßlich (Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Trimethylenchlorid $CH_2\langle^{CH_2}_{CHCl}$).

Mit steigendem Molekulargewicht tritt der Geschmack zurück, die Tastempfindung hervor. Bromide und Jodide (Aethyl-, Isoamylbromid, Isoamyljodid) und Verbindungen mit einer Doppelbindung (Allylfluorid und -jodid usw.) rufen brennende, scharfe, beißende Empfindung hervor. Bei Dihalogenverbindungen (Methylenchlorid und -jodid, Aethylenchlorid, -bromid und -jodid usw.) herrscht ausgeprägt süßer Geschmack, ohne daß sich ein spezifischer Einfluß der verschiedenen Halogene erkennen läßt. Derselbe Geschmack dringt noch in die Pentan- und Hexanreihe hinein. Auch bei Trihalogenverbindungen hat er noch das Uebergewicht, rein bei den niederen Gliedern (Chloroform, Bromoform, Jodoform), bei den höheren mit Tastempfindungen (brennend, scharf usw.) vermischt. Bei weiterer Zunahme des Halogengehaltes beobachtet man ein Abflauen des Süßgeschmacks. Er findet sich dann nur noch bei Polychlorverbindungen.

Kohlenwasserstoffe, welche mehrere verschiedenartige Halogenatome enthalten, schmecken ausnahmslos süß: Methylenchlorobromid CH_2ClBr, Chlordibrommethan $CHClBr_2$, Aethylidenchlorobromid $CH_3—CHClBr$, Trichlorbromäthan $CCl_3—CH_2Br$, β-Chlorpropylenbromid $CH_3—CClBr—CH_2Br$, Dichlorjodmethan $CHCl_2J$, Aethylenchlorojodid $ClCH_2—CH_2J$, Aethylidenchlorojodid $CH_3—CHClJ$, Propylenchlorojodid $CH_3—CHCl—CH_2J$, Dichlorjodäthan $CH_2J—CHCl_2$, Methylenbromojodid CH_2BrJ, Dibromjodmethan $CHBr_2J$, Aethylidenbromojodid $CH_3—CHBrJ$, Jodäthylenbromid $C_2H_3Br_2J$, Jodäthylenchlorobromid C_2H_3ClBrJ, Fluordichlorpropan $CH_2F—CHCl—CH_2Cl$, Fluordibrompropan $CH_2F—CHBr—CH_2Br$.

In den einfacheren süßschmeckenden Glykolen und Glyzerinen kann man sämtliche Hydroxylgruppen durch Halogen ersetzen, ohne den Geschmack zu ändern. So schmecken süß:

$HO—CH_2—CH_2—OH$ und $ClCH_2—CH_2Cl$, $CH_3—CH(OH)—CH_2—OH$ und $CH_3—CHCl—CH_2Cl$, $HO—CH_2—CH(OH)—CH_2—OH$ und $ClCH_2—CHCl—CH_2F$.

Halogenalkohole und -glykole.

Der Geschmack aliphatischer Alkohole wird durch den Eintritt von Halogen erst hervorgerufen — süß sind 2-Chlor- und 2-Jodäthylalkohol CH_2Cl-CH_2-OH resp. CH_2J-CH_2-OH, Chlorisopropylalkohol $CH_3-CH(OH)-CH_2Cl$, α-Chlorisobutylalkohol $(CH_3)_2CCl-CH_2-OH$, 3-Chlor-2-brom-1-hydroxypropan $CH_2Cl-CHBr-CH_2-OH$, 2-Chlor-3-brom-1-hydroxypropan u. a. m. —, während Glykolen an sich ein charakteristischer, meist süßer Geschmack eigen ist. Deshalb behandeln wir die Halogenderivate der Glykole zweckmäßig bei letzteren (S. 46). In ihnen kann man anscheinend oft ein Hydroxyl durch Chlor ersetzen, ohne den süßen Geschmack zu schädigen. Es schmecken z. B. süß:

$HO-CH_2-CH_2-OH$ und $HO-CH_2-CH_2Cl$, $CH_3-CH(OH)-CH_2-OH$ und $CH_3-CH(OH)-CH_2Cl$. Dasselbe gilt von den Glyzerinen:

$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ und $CH_2Cl-CH(OH)-CH_2OH$
und $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_2Cl$.

Halogenäther.

Halogenisierte Aether und Azetale schmecken — soweit überhaupt — süß: Chloräthylenoxyd $\begin{matrix} ClCH-CH_2, \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$ Bromäthylenoxyd, α-Epichlorhydrin, Methyl-2-jodäthyläther $JCH_2-CH_2-O-CH_3$, s-Dichlormethyläther $CH_2Cl-O-CH_2Cl$, s-Dibrommethyläther, Tetrachloräther $CCl_3-CHCl-O-C_2H_5$, Pentachloräther $CCl_3-CHCl-O-CH_2-CH_2Cl$, Perchlorvinyläther $CCl_2=CCl-O-CCl=CCl_2$.

Halogenester.

Halogenisierte Ester der Salpetersäure schmecken, wie Salpetersäureester allgemein, fast ausnahmslos süß:

2-Chloräthylnitrat $CH_2Cl-CH_2-O-NO_2$. 2-Bromäthylnitrat,
2,3-Dichlorpropylnitrat $CH_2Cl-CHCl-CH_2-O-NO_2$,
s-Dichlorisopropylnitrat $CH_2Cl-CH(O-NO_2)-CH_2Cl$,
Chlorpropylenglykoldinitrat $CH_2Cl-CH(O-NO_2)-CH_2-O-NO_2$,
α-Bromallylnitrat $CH_2=CBr-CH_2-O-NO_2$,
β-Bromallylnitrat $CHBr=CH-CH_2-O-NO_2$.

Ester organischer Säuren schmecken meist bitter. Der Eintritt von Halogen in den alkoholischen Bestandteil der Ester, welche einfacheren Fettsäuren (Essigsäure, Milchsäure) entstammen, erzeugt unverkennbar süßen Geschmack, während diese Wirkung auszubleiben pflegt, wenn das Halogen dem Säurerest einverleibt wird. Süß schmecken z. B.:

2-Bromäthylazetat $CH_2Br—CH_2—O—CO—CH_3$,

2-Jodäthylazetat, Dichlormethylazetat $CHCl_2—O—CO—CH_3$,

α,β-Dichlorpropionsäureäthylester $CH_2Cl—CHCl—CO—O—C_2H_5$,

Tetrachloräthylmilchsäureäthylester

$$CCl_3—CHCl—O—CH(CH_3)—CO—O—C_2H_5,$$

Oxaminsäureperchloräthylester $NH_2—CO—CO—O—C_2Cl_5$.

Auch in den folgenden Substanzen ist das Halogen die Ursache süßen Geschmacks: Dichloräthyldisulfid, Tetrachloräthyldisulfid, Perchlorazeton, Dibrommalonamid, Perchlorzyanpropionamid, Chlorkarbäthamid.

2. Nitroverbindungen.

Die meisten Nitrokörper bekannten Geschmacks gehören der aromatischen Reihe an, der Fettreihe relativ wenige. Deshalb sind Gesetzmäßigkeiten, welche die Beziehungen des Geschmacks zur Konstitution aliphatischer Verbindungen betreffen, nur unter Vorbehalt aufzustellen.

Verbindungen, welche drei oder mehr NO_2-Gruppen enthalten, schmecken bitter. Auch bei Anwesenheit von zwei NO_2-Gruppen entstehen weit überwiegend Bitterstoffe. Zu den wenigen Ausnahmen gehören die einfachst zusammengesetzten Dinitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe und einige komplizierter gebaute Substanzen, deren eine Nitrogruppe einer Seitenkette angehört [1]).

Relativ oft findet sich süßer Geschmack bei Mononitrokörpern.

a) Aliphatische Nitroverbindungen.

Die Analogie des Geschmacks findet man bei einer Reihe von Substanzen, welche den Komplex $NO_2—C(\wedge)—CH_2—OH$ enthalten.

[1]) Haftet die NO_2-Gruppe am Sauerstoff, so entstehen Süßstoffe (Salpetersäureester), haftet sie am Stickstoff, so entstehen im allgemeinen Bitterstoffe (Nitramine).

Nitroisobutylalkohol $(CH_3)_2C(NO_2)-CH_2-OH$,
Nitroisobutylglykol $(OH-CH_2)_2C(CH_3)NO_2$
und Nitroisobutylglyzerin $(HO-CH_2)_3C-NO_2$
schmecken erfrischend und etwas bitter. Isomere Verbindungen schmecken verschieden: Nitropropylalkohol schwach stechend, Nitroisopropylalkohol bitter; 1-Nitrobutanol-2 stechend, Nitroisobutylalkohol bitter usw.

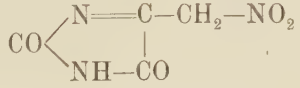
Gesättigte Mono- und Dinitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe schmecken süß. Häufig beobachtet man eine Tastempfindung (brennend, scharf). Süß sind z. B. n-Nitropentan, n-Nitrohexan, Dinitroäthan $CH_3-CH(NO_2)_2$ und Dinitropropan $C_2H_5-CH(NO_2)_2$. Nitrierte Alkohole und Aether schmecken bitter:

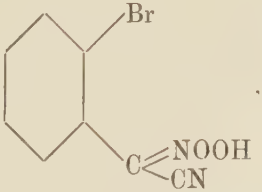
Nitroisopropylalkohol $CH_3-CH(OH)-CH_2-NO_2$,
Nitroisobutylalkohol $(CH_3)_2C(NO_2)-CH_2-OH$,
2-Nitropentanol-3 $CH_3-CH(NO_2)-CH(OH)-C_2H_5$,
Nitroisopentanol $(CH_3)_2CH-CH(OH)-CH_2-NO_2$ usw.

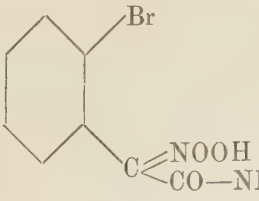
Nitrolsäuren schmecken süß, z. B. Aethyl- und Propylnitrolsäure.

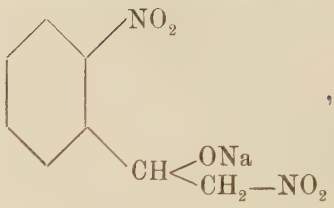
Den gleichen Geschmack besitzen auch mehrere interessante Verbindungen, welche als mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzte Derivate des Nitromethans aufgefaßt werden können. Ihre NO_2-Gruppe gehört entweder einer Seitenkette oder doch einem leicht aufspaltbaren heterozyklischen Ring an. In einigen wird eine Isonitrogruppe angenommen, eine Auffassung, die für den Geschmack ohne Bedeutung ist. Hierher gehören:

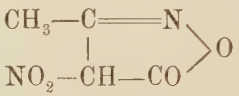
ω-Nitrostyrol $C_6H_5-CH=CH-NO_2$,

Nitropyruvinureid  ,

o-Bromphenyl-isonitroazetonitril  ,

o-Bromphenyl-isonitroazetamid  ,

o-Nitrophenyl-nitroäthanol-natrium 

Nitromethylisoxazolon 

und Aethylnitromethylisoxazolon.

b) Aromatische Nitroverbindungen.

Der Geschmack aromatischer Nitroverbindungen ist zunächst eine Funktion der Zahl der vorhandenen NO_2-Gruppen, insofern als zwei oder mehr von diesen ihrem Träger fast ausnahmslos bitteren Geschmack verleihen. Der Geschmack von Mononitroderivaten wird aber durch Isomerie und durch die Art gleichzeitig vorhandener anderer Radikale wesentlich beeinflußt. Die einfacheren Nitroverbindungen enthalten sehr viel süßschmeckende Repräsentanten.

In zahlreichen Fällen zeigt sich Analogie des Geschmacks. So schmecken süß: Nitrobenzol und Nitrothiophen, o-Chlornitrobenzol und o-Nitrophenol, p-Chlornitrobenzol und p-Chlornitrophenol, 2-Chlor-5-nitranilin und 4-Nitro-2-aminophenol, m-Nitranilinderivate (siehe S. 6) usw., usw. Ebenso verbreitet ist Homologie des Geschmacks. Bei Isomeren findet man charakteristische Geschmacksunterschiede (siehe S. 11). Auffallend ist, wie oft man süßen Geschmack bei o-Nitroverbindungen beobachtet: o-Nitrophenol, 3-Nitro-4-kresol, 4,6-Dibrom-2-nitrophenol, 2-Nitroresorzin, Nitrohydrochinon, o-Nitrobenzoesäure, 2-Nitro-3-oxybenzoesäure, 2-Nitro-m-kumarsäure, o-Chlornitrobenzol, o-Nitrobenzaldoxim, o-Nitranisol, 5-Nitro-6-äthoxychinolin, o-Nitrophenyl-nitroäthanol-natrium.

Mononitroverbindungen.

Nitrokohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate (Nitrobenzol [1]), o- und p-Chlornitrobenzol, 2-Jod-4-nitrotoluol, p-Nitrostyrol) schmecken süß. Von Nitroaminoverbindungen können nur Abkömmlinge des m-Nitranilins süß schmecken (siehe

[1]) Mit Nitrobenzol zeigt Nitrothiophen Geschmacksanalogie.

S. 6). Nitrochinoline schmecken wie Chinolinderivate überhaupt bitter (5-Nitrochinolin, 8-Nitro-6-toluchinolin). Einzige Ausnahme bildet das 6-Aethoxy-5-nitrochinolin, in dem der Süßstoffcharakter der Nitrophenoläther zum Durchbruch kommt. Die untersuchten Nitrophenole — sie gehören der o- und p-Reihe an — schmecken in ihren einfachsten Vertretern süß (o- und p-Nitrophenol, 6-Nitro-2-kresol, 3-Nitro-4-kresol). Ein Chloratom gibt bitteren Beigeschmack (6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol); zwei Chloratome führen Geschmacksumschlag nach bitter herbei (2,6-Dichlor-4-nitrophenol, 4,6-Dichlor-2-nitrophenol); zwei Jodatome erzeugen unerträgliche Bitterkeit (Dijodnitrophenole). Nitrophenoläther schmecken süß: o-, m- und p-Nitranisol, p-Nitrophenetol, p-Nitrophenolmethoxymethyläther $NO_2—C_6H_4—O—CH_2—O—CH_3$, 6-Aethoxy-5-nitrochinolin. Unter den Nitrokarbonsäuren überwiegen die bitteren Verbindungen, insbesondere schmecken Derivate der m-Nitrobenzoesäure und alle Nitronaphthalinkarbonsäuren bitter: m- und p-Nitrobenzoesäure, 4-Chlor(brom)-3-nitrobenzoesäure, 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure, o-, m- und p-Nitrozimtsäure, 3- und 4-Nitrophthalsäure, 3-, 4-, 5-Nitrosalizylsäure usw. Süß schmecken nur o-Nitrobenzoesäure, 2-Nitro-3-oxybenzoesäure, 2-Nitro-m-kumarsäure (Derivate der Süßstoffe o-Nitrophenol resp. o-Nitrobenzoesäure) und 4- und 6-Nitro-2-aminobenzoesäure, die sich beide von zwei Süßstoffen (m-Nitranilin und Anthranilsäure) ableiten. Nitrosulfonsäuren schmecken ausnahmslos bitter: m-Nitrobenzolsulfosäure, 4-Chlor-1-nitrobenzol-3-sulfosäure, 4-Nitrotoluol-1-sulfosäure, 2-Nitranilin-4-sulfosäure, 4-Nitranilin-2-sulfosäure, 1-Nitronaphthalin-5,6- und 8-sulfosäure usw.

Dinitroverbindungen.

Dinitroverbindungen — es sind zahlreiche Vertreter, die noch eine Hydroxyl-, Karboxyl- und Sulfogruppe enthalten, bekannt — schmecken bitter: 1,2,4-Dinitrophenol, 6-Chlor-2,4-dinitrophenol, Pikraminsäure, 2,4-Dinitro-1-naphthol, 1,2,4-, 1,2,5-, 1,2,6- und 1,3,6-Dinitrobenzoesäure, o,o- und p,p-Dinitrodiphensäure, 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol-5-sulfosäure, m-Dinitrobenzol, 3,5-Dinitrobenzamid usw. Nur zwei Ausnahmen sind zu erwähnen: o-Nitrodiazobenzolsäure $NO_2—C_6H_4—NH—NO_2$ und das schon behandelte o-Nitrophenylnitroäthanolnatrium, beides o-Verbindungen, deren eine NO_2-Gruppe in der Seitenkette haftet, welche Süßgeschmack aufweisen.

Tri-, Tetra- und Hexanitroverbindungen.

Alle aromatischen Substanzen mit drei und mehr NO_2-Gruppen schmecken bitter: 1.3,5-Trinitrobenzol, 2,4,6-Trinitrotoluol, Pikrinsäure, 3,4,6- und 2,3,6-Trinitrophenol, 2,5,6-Trinitrothymol, 3,5-Dichlor-(Dibrom-, Diamino-, Dianilido-)-2,4,6-trinitrophenol. Trinitrophlorogluzin, 2,4,6-Trinitrobenzoesäure, Trinitro-m-oxybenzoesäure, α-Trinitronaphthoesäure, Pikranilid, Tetranitro-m-kresol, Tetranitroresorzin, Tetranitroresorzinmethyläther, Hexanitrodiphenylamin. Trinitroresorzin hat adstringierenden Geschmack, über den schon S. 35 gesprochen wurde.

3. Alkohole.

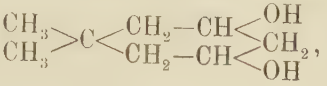
Unter den hydroxylhaltigen Geschmacksstoffen spielen die Alkohole bei weitem die wichtigste Rolle; denn sie enthalten die schon durch den Namen als Süßstoffe charakterisierten Glykole, Glyzerine und Zuckerarten.

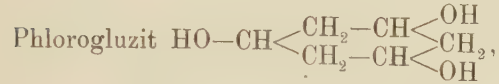
Der Geschmack ist eine Funktion der Zahl der Hydroxylgruppen. Verbindungen mit einem Hydroxyl sind selten und dann nur schwach süßlich. Erst der Eintritt von Halogen verstärkt den Süßstoffcharakter. Glykole und Glyzerine sind ausgesprochen und in den niederen Gliedern rein süß, bergen aber doch reichlich bitter schmeckende Substanzen, namentlich komplizierterer Struktur. Mit vier und mehr Hydroxylen tritt der Süßstofftyp so offensichtlich zutage, daß ein Einfluß anderer Atomkomplexe — wie der Aldehyd-, Keton-, Karboxyl- und Amidgruppe — auf die Qualität des Geschmacks fast völlig verschwindet, jedenfalls nur ganz untergeordnete Bedeutung hat. Erst wenn eine Hydroxylgruppe durch Vereinigung mit größeren Atomkomplexen, namentlich aromatischer Natur, zum Verschwinden gebracht wird, oder wenn mehrere Hydroxylgruppen durch Veresterung, Kondensation mit Säuren oder Basen, in Wegfall kommen, findet ein Geschmacksumschlag nach bitter statt.

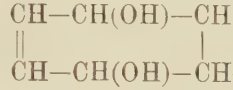
Die Ringform ist ohne Einfluß auf den Geschmack der Alkohole:

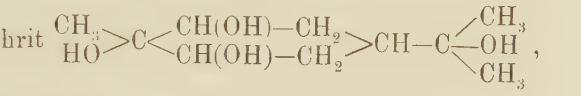
o-Zyklohexandiol $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH-OH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH-OH \end{matrix}$,

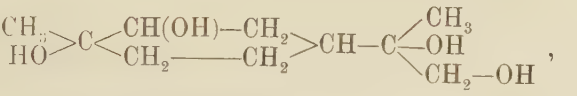
Chinite $HO-CH<\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}>CH-OH$,

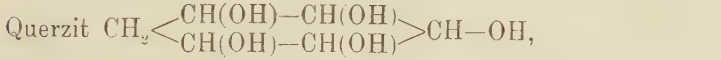
Dimethyl-1,1-zyklohexanol-3,5  ,

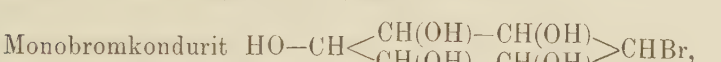
Phlorogluzit  ,

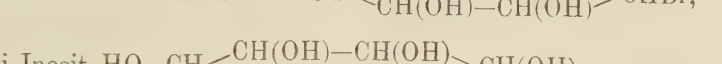
Kondurit  ,

cis-Soberythrit  ,

Limonetrit  ,

Querzit  ,

Monobromkondurit  ,

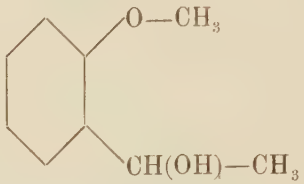
i-Inosit  ,

Phenose $C_6H_{12}O_6$, Pinit, Quebrachit und Bornesit $C_6H_{11}O_5{-}OCH_3$, Dambonit $C_6H_{10}O_4(OCH_3)_2$ haben süßen Hauptgeschmack.

a) Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe.

Von den aliphatischen halogenfreien Alkoholen sind der n-Oktylalkohol und die Pentenole (Methyl-3-penten-[hexen, hepten]-2-ol-4; Dimethyl-3,5-hexen-2-ol-4, Dimethyl-3,6-hepten-2-ol-4, Dimethyl-3,7-okten-2-ol-4) durch süßen Geschmack ausgezeichnet. Zahlreiche Substanzen lösen nur Tastempfindungen (Brennen, Stechen) aus. Nitroalkohole (S. 41) schmecken bitter, Halogenalkohole (S. 39) süß. Homologie und Analogie des Geschmacks sind oft zu finden. Die wenigen alizyklischen Alkohole, deren Geschmack bekannt ist, schmecken bitter und sind vielfach durch eine kühlende Empfindung, die sie auf der Zunge hervorrufen, gekennzeichnet (cis-Methyl-1-zyklohexanol-3, cis-Dimethyl-1,3-zyklohexanol-5, cis- und trans-s-Menthol, Menthol). Als Vorläufer der Zuckergruppe erscheinen süß schmeckende Alkohole, die noch eine Aldehyd- oder Ketongruppe enthalten (Glykolaldehyd, Azetol, Aldol, Methylzyklopentenolon $C_6H_8O_2$). Unter den aromatischen Alkoholen finden sich auffallend viele Süß-

stoffe, zumal unter denen, welche noch eine Alkoxylgruppe im Benzolkern haben, und also gleichzeitig den Phenoläthern zuzuzählen sind: p-Tolylmethyläthylkarbinol, α-Phenylallylalkohol, 1-Aethylol(1')-2-methoxybenzol



und analog konstituierte Verbindungen, p-Aethylbenzoylkarbinol, 1-Zyan-3-amino-4-benzylalkohol.

b) Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen (Glykole).

Ihr aus Glyzerin und Alkohol zusammengezogener Name kennzeichnet die Mittelstellung der Glykole zwischen den ein- und dreiwertigen Alkoholen, die nicht zum wenigsten auch im Geschmack zum Ausdruck kommt. Die einfacheren Glykole schmecken süß (Aethylen-, Propylen-, Trimethylen-, Butylen-, Tetramethylenglykol, 1-Aethylol-1^1,1^2-zyklopropan

Diäthylenglykol ($HO—CH_2—CH_2—)_2O$ u. v. a.). Je größer das Molekül und je komplizierter die Struktur wird, um so schwächer wird der süße Geschmack, bis er schließlich einem bitteren Platz macht (S. 30). Auch von den ringförmig geschlossenen alizyklischen Glykolen sind die einfach zusammengesetzten süß (o-Zyklohexandiol, Chinite, Dimethyl-1,1-zyklohexanol-3,5), während die komplizierter gebauten, die zugleich am wenigsten in Wasser löslich sind, keine Einwirkung auf die Geschmacksorgane ausüben. Der Eintritt eines Chloratoms ändert nichts am Geschmack der Glykole. So schmecken Chlortrimethylenglykol $HO—CH_2—CHCl—CH_3—OH$, α-Monochlorhydrin $CH_2Cl—CH(OH)CH_2—OH$ und Chlorbutylenglykol $CH_2Cl—CH(OH)—CH(OH)—CH_3$ noch süß. Diese Verbindungen sind Geschmacksanaloge entsprechender Glyzerine, aus denen man sie sich durch Austausch von Hydroxyl gegen Chlor entstanden denken kann. Noch näher als die Aldehyd(Keton)alkohole stehen die Aldehyd(Keton)glykole ihrer Struktur und physiologischen Wirkung nach den Zuckerarten. Gleich letzteren haben sie deshalb ausgesprochen süßen Ge-

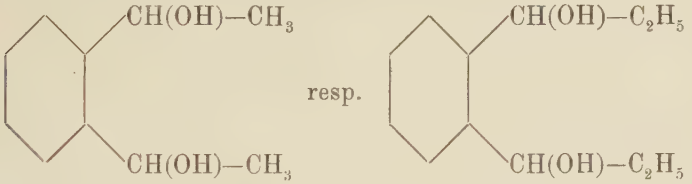
schmack. Natürlich ist die Aldehyd(Keton)gruppe für das Zustandekommen des Geschmacks nicht von ausschlaggebender Bedeutung, da die niederen Glykole ja schon an sich süß schmecken. Doch ist es möglich, daß sie die Geschmacksintensität erhöht. Durch eine Methylgruppe erhalten diese Substanzen einen bitteren Beigeschmack. Beispiele: dl-Glyzerinaldehyd, Methylglyzerinaldehyd, Dioxyazeton, Methyldioxyazeton, Weinsäuredialdehyd, 1-Ol-zyklohexantrion-2,4,5. Von phenylierten Glykolen ist nur das Anetholglykol

$$CH_3{-}O{-}C_6H_4{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_3$$

süß, das mit dem gleichfalls süßen Anethol verwandt ist. Im übrigen beobachtet man die schon besprochene Erscheinung (S. 20), daß Phenylierung Bitterkeit zu erzeugen pflegt:

Phenylglykol $C_6H_5{-}CH(OH){-}CH_2{-}OH$ und
Phenoxypropandiol $C_6H_5{-}O{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}OH$

schmecken bitter. Unter den aromatischen Dialkoholen finden sich einige Süßstoffe; o-Di-α-oxyäthyl(propyl)benzol



und p-Di-α-oxyäthylbenzol.

c) Verbindungen mit drei Hydroxylgruppen (Glyzerine).

In der Glyzeringruppe herrscht der Süßgeschmack durchaus vor. Er findet sich z. B. bei

Glyzerin, Butantriol-1,2,3 $CH_3{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_2OH$,
Butantriol-1,2,4 $HO{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}OH$,
Pentantriol-1,2,3 $C_2H_5{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_2{-}OH$,
Pentantriol-2,3,4 $CH_3{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_3$,
Amylglyzerin $C_5H_{12}O_3$,
Hexantriol-1,2,5 $HO{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$,
2-Methylpentantriol-1,2,3 $C_2H_5{-}CH(OH){-}C(CH_3)(OH){-}CH_2{-}OH$,
4-Methylpentantriol-1,2,4 $(CH_3)_2C(OH){-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}OH$,
2-Methylheptantriol-4,6,7
$(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}OH$,
Dimethyl-2,6-heptantriol-2,4,6
$(CH_3)_2C(OH){-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}OH$,

Trimethyl-2,4,5-hexantriol-2,4,5

$$(CH_3)_2C(CH)-CH_2-C(CH_3)(OH)-C(CH_3)-OH.$$

Rein bitter schmeckende Substanzen gehören zu den Ausnahmen

(6-Heptadientriol-1,2,4

$$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH=CH_2,$$

4-Aethylhexantriol-1,2,4 $(C_2H_5)_2C(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$).

Auch die wenigen untersuchten Aldehydglyzerine

(l-Erythrose $HO-CH_2-(CH.OH)_2-CHO$,

Methyltetrose $CH_3-(CH.OH)_3-CHO$,

Chitose $\left.\begin{array}{l} HO-CH\text{———}CH-OH \\ \quad\quad|\quad\quad\quad| \\ HO-CH_2-CH-O-CH-CHO \end{array}\right)$

sowie der zyklische Phlorogluzit zeigen Süßgeschmack.

d) Verbindungen mit vier Hydroxylgruppen.

Alkohole mit vier Hydroxylen schmecken süß, gleichgültig, ob sie eine Aldehydgruppe enthalten oder nicht, ob sie aus offenen oder ringförmig geschlossenen Ketten bestehen:

dl-Erythrit $HO-CH_2-(CH.OH)_2-CH_2-OH$,

α-Hexylerythrit $HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$.

Diglyzerin $C_6H_{14}O_5$,

Diglyzerylmethylal

$$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH,$$

Styrazit $CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH-CH(OH)-CH_2-OH$ (?),

$O-$ —

Arabinose $HO-CH_2-(CH.OH)_3-CHO$,

l-Ribose, l-Lyxose, l-Xylose, Chinovose $CH_3-(CH.OH)_4-CHO$, l-Rhamnose, l-Isorhamnose, Fukose, Rhodeose, Kondurit, cis-Sobrerythrit. Nur zwei rein bittere Körper sind bekannt,

der Oktylerythrit $HO-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_2-OH$

und der Dibromkondurit $\begin{array}{l} Br-CH-CH(OH)-CH-OH \\ \quad\quad|\quad\quad\quad| \\ Br-CH-CH(OH)-CH-OH \end{array}$,

in dem das Halogen die Ursache des Geschmacks ist. Chinovose und Rhamnose haben bitteren Nebengeschmack, wie er öfters methylierten Zuckern eigentümlich ist. Ein Einfluß der Isomerie und Stereoisomerie auf die Qualität des Geschmacks tritt kaum hervor.

e) Verbindungen mit fünf Hydroxylgruppen.

Ausnahmslos schmecken die hierhergehörigen Verbindungen, zu denen die wichtigsten Zuckerarten rechnen, süß, und zwar unterliegt es keinem Zweifel, daß Aldosen (Galaktose, Galtose, Glykose, Gulose, Mannose, Rhamnohexose, Rhodeohexose) und Ketosen (Fruktose, Sorbose, Tagatose) im allgemeinen intensivere Geschmacksreize auslösen als die reinen Alkohole (Adonit, Arabit und Rhamnit). Mit dieser Tatsache steht in Einklang, daß die Festlegung der CO- und CHO-Gruppe die Geschmacksintensität stark herabsetzt; denn sowohl Glykoseoxim wie die Azetamidverbindungen von Zuckerarten (siehe unten) schmecken nur schwach süß.

f) Verbindungen mit sechs, sieben und acht Hydroxylen.

Alkohole mit sechs, sieben und acht Hydroxylen schmecken zwar süß, doch hat unverkennbar eine Abschwächung der Geschmacksstärke stattgefunden. Das gilt besonders für reine Alkohole: Dulzit, Sorbit, d-Talit

$$HO{-}CH_2{-}(CH\,.\,OH)_4{-}CH_2OH,$$

α-Galaheptit $HO{-}CH_2{-}(CH\,.\,OH)_5{-}CH_2{-}OH$, Volemit $C_7H_{16}O_7$ usw. α-Galaoktit $C_8H_8O_8$ ist fast geschmacklos. Die Aldosen dieser Gruppe besitzen aber zumeist reinen und starken Zuckergeschmack: d-Mannoheptose, α- und β-Galaheptose $HO{-}CH_2{-}(CH\,.\,OH)_5{-}CHO$, Rhamnoheptose $CH_3{-}(CH\,.\,OH)_6{-}CHO$, α-Glykooktose und d-Mannooktose $HO{-}CH_2{-}(CH\,.\,OH)_6{-}CHO$.

g) Höhere Zuckerarten.

Di-, Tri-, Tetrasaccharide usw. schließen sich den besprochenen Substanzen zwanglos an. Sie enthalten mindestens sechs Hydroxylgruppen und sind als Anhydrisierungsprodukte aufzufassen. Mit Ausnahme von Gentiobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$ und Karamelan schmecken sie süß, sofern sie überhaupt Geschmack haben: Arabiose $C_{10}H_{18}O_9$, Vizianose $C_{11}H_{20}O_{10}$, Diamylose $C_{12}H_{20}O_{10}$, Maltose, Isomaltose $C_{12}H_{22}O_{11}$, Trehalose, Zellose, Milchzucker, Melibiose, Rohrzucker, Laktobiotit $C_{12}H_{24}O_{11}$, Triamylose $(C_6H_{10}O_5)_3 + H_2O$, Melezitose $C_{18}H_{32}O_{16}$, Rhamninose $C_{18}H_{32}O_{14}$, Manninotriose $C_{18}H_{36}O_{16}$, Gentianose $C_{18}H_{32}O_{16}$, Dextrine $(C_6H_{12}O_6)_x$, Stachyose $C_{24}H_{42}O_{21}$, Pyroinulin $(C_6H_{10}O_5)_x$.

h) Polyoxykarbonsäuren und ihre Anhydride.

Der Geschmack der Polyoxykarbonsäureanhydride ist im allgemeinen, weil durch die Hydroxylgruppen bedingt, süß. Nur in vereinzelten Fällen verursacht die Anhydridbildung einen bitteren Geschmack oder Beigeschmack. Die freien Säuren schmecken — eine Folge des Karboxyls — sauer. Ihre später zu besprechenden Aminoderivate (S. 81, 82) schmecken süß, weil sie einerseits α-Aminosäuren sind, die an sich Süßstoffcharakter haben, und weil der saure Charakter des Karboxyls durch den basischen der Aminogruppe paralysiert wird, so daß der von den Hydroxylgruppen ausgehende Süßgeschmack nicht mehr beeinträchtigt werden kann. Als Beispiele von Polyoxykarbonsäureanhydriden seien genannt: d-Glykonsäurelakton $C_6H_{10}O_6$, d-Glykuronsäurelakton $C_6H_8O_6$, dl-Mannonsäurelakton $C_6H_{10}O_6$, d- und l-Gulonsäurelakton $C_6H_{10}O_6$, α- und β-Rhodeohexonsäurelakton $C_7H_{12}O_6$, α- und β-Glykoheptonsäurelakton $C_7H_{12}O_7$, d- und dl-Mannoheptonsäurelakton $C_7H_{12}O_7$, d-Mannookton- und -nononsäurelakton $C_8H_{14}O_8$ resp. $C_9H_{16}O_9$.

i) Stickstoffhaltige Polyhydroxylverbindungen.

Die Aminoderivate der Zuckerarten bewahren den süßen Geschmack der letzteren. Ihre Basizität äußert sich durch eine ätzende Wirkung auf die Tastorgane. Durch die Verbindung mit einer Halogenwasserstoffsäure wird diese Tastempfindung aufgehoben und durch den bei organischen Verbindungen so seltenen Salzgeschmack ersetzt. Letzterer verdeckt im Aminomethylglykosid-bromhydrat

$$HBr\,.\,NH_2{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH{-}(CH\,.\,OH)_2{-}CH{-}O{-}CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |{-}{-}{-}

Schwach süß schmecken auch noch die Verbindungen der Zucker mit Azetamid, so

l-Erythrosediazetamid $HO{-}CH_2{-}(CH\,.\,OH)_2{-}CH(NH{-}CO{-}CH_3)_2$ und Analoga, sowie Glykoseoxim $HO{-}CH_2{-}(CH\,.\,OH)_4{-}CH{=}N{-}OH$. Oxime schmecken an sich häufig süß. Deshalb ist es nicht zu verwundern, daß der Austausch eines Sauerstoffatoms gegen N—OH den süßen Geschmack der Glykose nicht zu beeinflussen vermag.

k) Glykoside.

Die natürlich vorkommenden Glykoside sind, wie sich das vielfach in ihren Namen ausspricht, zum allergrößten Teil von bitterem Geschmack. Synthetisch erhaltene leiten sich zumeist von Alkoholen und Phenolen ab. Glykoside des Methyl- und Aethylalkohols schmecken mit ganz wenigen Ausnahmen süß, so

α- und β-Methyl-l-xylosid $HO{-}CH_2{-}CH{-}(CH\,.\,OH)_2{-}CH{-}OCH_3$, mit Ringschluß O—

α-Methylgalaktosid $C_6H_{11}O_5{-}OCH_3$,

β-Aethyl-d-galaktosid $C_6H_{11}O_5{-}OC_2H_5$,

α- und β-Methyl-d-glykosid

$$HO{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH{-}(CH\,.\,OH)_2{-}CH{-}OCH_3,$$

mit Ringschluß O—

α- und β-Methyl-l-glykosid, Methylfruktosid $C_6H_{11}O_5{-}O{-}CH_3$,

α-Methyl-α-glykoheptosid $C_7H_{13}O_6{-}OCH_3$, Pinit, Quebrachit und Bornesit $C_6H_{11}O_5{-}OCH_3$, Dambonit $C_6H_{10}O_4(OCH_3)_2$, β-Methylmaltosid $C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$, Aethyl-l-arabinosid $C_5H_9O_4{-}OC_2H_5$, α- und β-Aethylglykosid $C_6H_{11}O_5{-}OC_2H_5$ usw. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob das Glykosid durch Veränderung einer Hydroxyl- oder Aldehydgruppe des betreffenden Zuckers entstanden ist; denn der Geschmack ist nur eine Folge der übriggebliebenen freien Hydroxyle. Den genannten Verbindungen schließen sich Glykol- und Glyzeringlykosid $C_8H_{16}O_7$ resp. $C_9H_{18}O_8$ sowie β-Glykosido-glykolsäureamid

$$C_6H_{11}O_5{-}O{-}CH_2{-}CO{-}NH_2$$

an. Glykoside höherer Alkohole, besonders der Terpenreihe (Terpineol, Dihydrokarveol, Sabinol, Kamphenilol, Geraniol, Zitronellol, Borneol usw.) oder solcher aromatischer Natur (Benzyl-, Phenyläthyl-, Zimtalkohol usw.) schmecken bitter, desgleichen Glykoside, die sich von Aldehyden (z. B. Chloral) und Ketonen

z. B. Azeton), von Merkaptanen und Thiophenolen ableiten, und zum allergrößten Teil auch Glykoside von Phenolen. Zu den Ausnahmen gehören Glyzyphyllin $C_{21}H_{24}O_9$ und Phloridzin, die von dem süß schmeckenden Phloretin, das seinerseits dem süßen Phlorogluzin entstammt, derivieren, ferner Populin und einige andere Verbindungen (Querzitrin, Euxanthinsäure und Aloin), die süßen Beigeschmack haben.

4. Phenole.

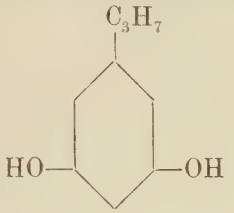
Wenn man bedenkt, wie viele Phenole dargestellt sind, dann muß die geringe Zahl derer mit bekanntem Geschmack auffallen. Der Geschmack der Monophenole ist wenig ausgeprägt, weil ihre Wasserlöslichkeit gering ist. Sie lösen häufig nur Tastempfindungen aus. Dagegen sind die hydroxylreicheren Substanzen meist geschmeckt worden, weil sie, aus Naturprodukten isoliert, zu den ältesten Verbindungen der organischen Chemie gehören. Die wichtigen Nitrophenole sind bereits S. 43 behandelt worden; doch kommen wir noch mit wenigen Worten auf sie zurück.

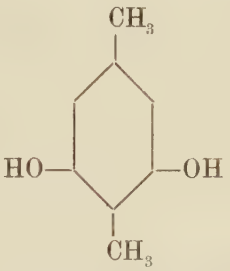
Der Geschmack der Phenole hängt in erster Linie von der Zahl der Hydroxylgruppen, welche ja auch die Wasserlöslichkeit bedingt, in zweiter Linie von dem sonstigen Bau des Moleküls ab. Deshalb finden sich unter den Di- und Trihydroxylverbindungen die meisten schmeckenden Substanzen. Bei den hydroxylreicheren wird die Wirkung der OH-Gruppen schließlich durch die Erhöhung des Molekulargewichts aufgehoben, ähnlich wie wir es bei den Glykolen und Glyzerinen beobachtet haben.

Bei reinen Monophenolen ist Süßgeschmack selten. Es ist bemerkenswert, daß der schwache Süßgeschmack des Phenols durch Eintritt von $CH_3—O—$ und $N_3—$ verstärkt wird, und zwar ohne daß anscheinend die Ortsisomerie von Einfluß ist. Denn sämtliche hierher gehörigen Verbindungen schmecken süß: Guajakol, Hydrochinonmonomethyläther, o-, m- und p-Oxyphenylazimid $HO—C_6H_4—N\langle^{N}_{N}$. Es sei daran erinnert, daß auch Nitrobenzol bei Eintritt von Methoxylgruppen seinen süßen Geschmack beibehält, gleichgültig, in welche Stellung die neue Gruppe gelangt.

Unter den Phenolen mit zwei, drei und mehr Hydroxylgruppen ist der Süßgeschmack bei den m-Verbindungen in charakteristischer Weise ausgeprägt. Denn es schmecken süß:

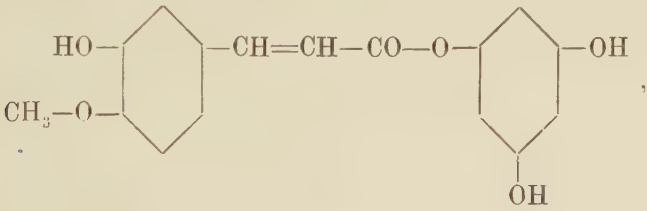
Resorzin, Orzin, β-Isoorzin $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$,

Divarin 

, β-Orzin 

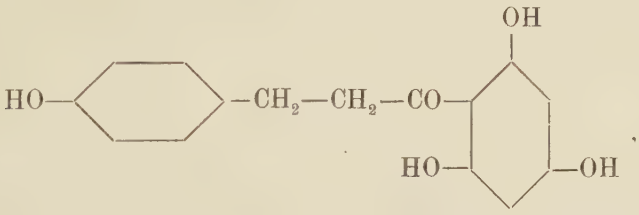
,

Phlorogluzinmonomethyläther, 3,5-Dioxypyridin, α,μ-Dioxyselenazol, Methylphlorogluzin, Hesperitin

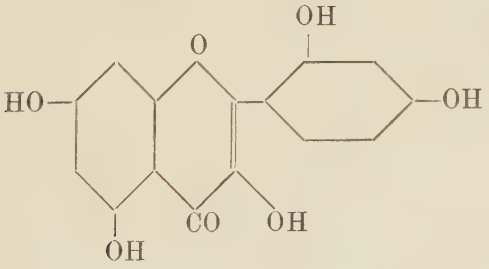


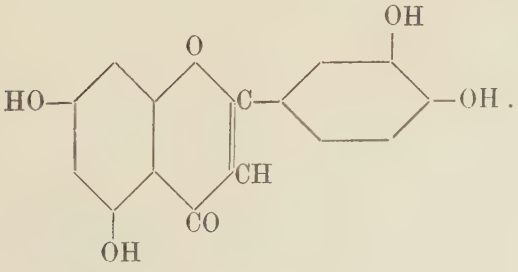
,

Trioxychinolin $C_9H_7O_3N$, Phloretin



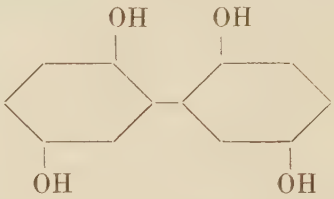
,

Morin 

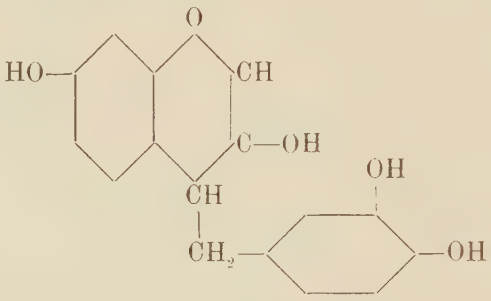
und Luteolin 

.

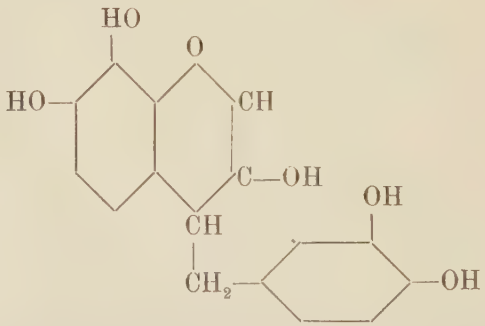
Die Phenole der p-Reihe schmecken gleichfalls süß: Hydrochinon, Chlorhydrochinon, Dihydrochinon



In der o-Reihe schmecken die einfachst zusammengesetzten Verbindungen (Brenzkatechin, Pyrogallol) bitter. Unter den komplizierter gebauten finden sich aber mehrere Süßstoffe: Luteolin, Brasilin und Hämatoxylin. Das erstgenannte ist gleichzeitig ein Derivat des Resorzins und Phlorogluzins; also ist sein Süßgeschmack begreiflich. Im Brasilin



sind wenigstens noch die Rudimente des Resorzins erkennbar. Dagegen ist der Geschmack des Hämatoxylins, das nach der heute angenommenen Formel



ein Abkömmling der bitteren Substanzen Pyrogallol und Brenzkatechin ist, rätselhaft.

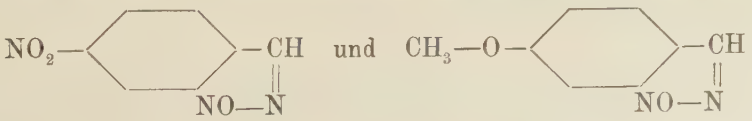
Die Nitrogruppe beeinträchtigt den Süßgeschmack zwei- und mehrwertiger Phenole (siehe S. 20). 2-Nitroresorzin und Nitrohydro-

chinon schmecken nur sehr schwach süß, Nitrophlorogluzin bitter, Di-, Tri- und Tetranitrophenole bitter. Ueber Trinitroresorzin siehe S. 35. Die Aldehydgruppe ist dem Süßgeschmack nicht zuträglich; denn o-, m- und p-Oxybenzaldehyd, Derivate des Phenols, Vanillin, Derivat des Guajakols, ferner auch Resorzyl- und Phloroglyzinaldehyd schmecken zum Unterschied von den Muttersubstanzen nicht mehr süß. Halogene schädigen den Süßgeschmack: Chlorresorzin, Di- und Trichlorhydrochinon, Jodorzin schmecken nicht mehr süß, Chlorhydrochinon nur noch schwach; Jodresorzin ist bitter.

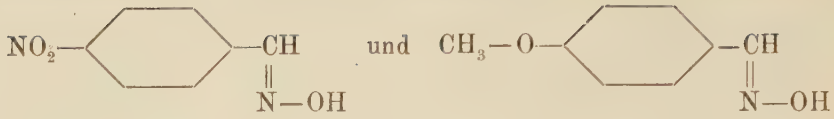
Interessant ist, daß Pyrogallolkarbonat $HO-C_6H_3<^{O}_{O}>CO$, ein Derivat des bitteren Pyrogallols, süß schmeckt. Erklärlich ist diese Tatsache, wenn man bedenkt, daß durch die Festlegung von zwei Hydroxylgruppen ein Derivat des süß schmeckenden Phenols entstanden ist. Ganz analog entsteht durch Beseitigung einer Hydroxylgruppe aus dem bitter schmeckenden Brenzkatechin das Guajakol, ein Abkömmling des Phenols. Schließlich ist noch die Wirkung der Methylgruppen auf das Phlorogluzin zu beachten. Monomethylphlorogluzin hat bitteren Beigeschmack, Trimethylphlorogluzin schmeckt nur noch bitter.

5. Oxime (Nitrolsäuren, Amidoxime, Hydroxamsäure).

Oxime ähneln in manchen Eigenschaften den Phenolen. Leider ist ihr Geschmack relativ selten festgestellt worden. Bei aromatischen Oximen ist Süßgeschmack durchaus vorherrschend, soweit sie überhaupt Geschmack und nicht eine bloße Aetzwirkung ausüben. So schmecken süß: o-Nitro-, anti-p-Nitro-, p-Oxybenzaldoxim, anti-Anisaldoxim, Piperonaloxim, Azetophenon- und Propiophenonoxim. Die Nitrogruppe äußert ihren verbitternden Einfluß auf das Piperonaloxim. Der Einfluß der Isomerie ist beträchtlich: o- und p-Nitrobenzaldoxim schmecken süß, die m-Verbindung nicht; o-Anisaldoxim: nicht süß, p-Anisaldoxim süß. Sehr wesentliche Bedeutung hat die stereochemische Anordnung der Atomgruppen. Im Gegensatz zu den süß schmeckenden Antiverbindungen scheinen die Synverbindungen geschmacklos zu sein. Wenigstens trifft das für das p-Nitrobenzaldoxim und das p-Anisaldoxim zu:



sind süß,



geschmacklos.

Nitrolsäuren (Aethyl- und Propylnitrolsäure) schmecken süßlich. Amidoxime scheinen bitteren Geschmack zu bevorzugen.

Von aliphatischen Oximen seien noch Dioxyazetonoxim, Glykoseoxim $C_6H_{12}O_5{=}N{-}OH$ und Weinsäuredialdoxim, deren Süßgeschmack durch Hydroxylgruppen bedingt ist, und die isoliert dastehende, sauersüß schmeckende Chloroximidoessigsäure $HO{-}N{=}CCl{-}CO_2H$ erwähnt.

Verschiedene Unstimmigkeiten fallen auf. Während Azetophenonoxim süß schmeckt, fehlt dieser Geschmack den analog gebauten Verbindungen p-Methoxyazetophenonoxim, p-Aminoazetophenonoxim und dem Azetothienonoxim. Piperonaloxim schmeckt süß, während ihm so nahe stehende Substanzen, wie Vanillinoxim und Veratryloxim, geschmacklos sind. Diese Erscheinungen harren noch der Aufklärung.

Das Kapitel der Oxime ist eines der reizvollsten der organischen Geschmacksstoffe und ist wert weiter ausgebaut zu werden. Ganz besonders wäre ein Vergleich des Geschmacks von Anti- und Synverbindungen physiologisch interessant.

6. Karbonsäuren.

Nitrierte und hydroxylreiche Karbonsäuren sind schon S. 43 resp. S. 50 besprochen worden, Ester- und Aminosäuren werden in späteren Kapiteln behandelt[1]).

Die zahllosen Karbonsäuren, welche sauer schmecken, hier anzuführen, hätte wenig Wert. Denn im allgemeinen schmeckt jede Substanz, welche eine Karboxylgruppe enthält, mehr oder weniger sauer, sofern sie nur etwas wasserlöslich ist, und zwar meist um so stärker, je kleiner ihr Molekül ist. Der saure Geschmack ist eine Funktion des Karboxyls und von der sonstigen Zusammensetzung des Moleküls unabhängig. Genauer gesprochen ist er durch die Anwesenheit des Kations bedingt.

---

[1]) Natürlich gibt es auch viele Substanzen, deren saurer Charakter nicht durch CO_2H (oder SO_3H), sondern durch andere negative Gruppen hervorgerufen wird (siehe S. 5).

Die eigentliche, von der Struktur abhängige, dem Gesamtmolekül zukommende und es charakterisierende Geschmacksqualität tritt oftmals schon bei den freien Säuren — neben dem sauren Geschmack, ihm vorangehend oder folgend — zutage. So schmecken z. B. Salizylsäure süß und sauer, Phenoxazetsäure und viele Pyridinkarbonsäuren bitter und sauer, viele Oxysäuren „adstringierend" und sauer. Meist ist es aber notwendig und stets zweckmäßig, den Einfluß der Karboxylgruppe auf den Geschmack durch Neutralisation mit Soda auszuschalten. Der Eigengeschmack von CO_2Na ist bei höher molekularen Verbindungen sehr gering und wird von dem charakteristischen Geschmack übertönt, so daß er in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann[1]). Bei den niedrigst molekularen Säuren führt CO_2Na oftmals zu salzigem, vielfach nuanciertem Geschmack.

Es ist klar, daß Schwermetalle den Geschmack der Säuren aufs stärkste beeinflussen müssen, ja unter Umständen den Eigengeschmack völlig zurückdrängen und verdecken können. Sehr häufig verursachen Schwermetalle „metallischen" und „adstringierenden" Geschmack, namentlich Silber, Blei und Quecksilber. Aluminium-, Beryll-, Blei-, Kadmium- und Eisensalze schmecken häufig süß, Magnesiumsalze stets bitter. So findet sich Süßgeschmack bei Aluminiumformiat, -azetat, -isovalerianat und -tartrat; Berylliumisovalerianat und -oxalat; Bleiformiat, -azetat, -propionat und -isovalerianat; Kadmiumformiat, -salizylat und -pikolinat; Eisenformiat, -azetat, -isovalerianat, -laktat, -zitrat und Eisenkaliumoxalat; Zink-, Zirkon- und Kobaltisovalerianat, Nickellaktat, Kaliumantimontartrat. Bitter schmecken: Magnesiumlaktat, -zitrat und -salizylat. Das letztgenannte Salz zeigt den charakteristischen Doppelgeschmack, der aus dem Zusammenwirken zweier verschiedenartiger Geschmacksqualitäten, dem Bittergeschmack der Base und dem Süßgeschmack der Säure, resultiert.

Die Anhydridbildung ist von einschneidender Bedeutung für den Geschmack. Anhydride, wie Kampfersäure- und Phenoxazetsäureanhydrid, können naturgemäß nicht mehr sauer

---

[1]) Bei Karbon- (und Sulfosäuren) ist also der Geschmack der Säure von dem des Salzes im allgemeinen verschieden. Nur das Salz gibt den charakteristischen Geschmack der Substanz. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei denjenigen organischen Verbindungen, deren Azidität durch eine Hydroxyl- oder Imidgruppe bedingt ist, wie bei dem bitteren Trinitrophenol und dem süßen Saccharin. Bei beiden ist die Qualität des Geschmacks der der Salze völlig gleich. Sie wird nur der Löslichkeitsänderung entsprechend in ihrer Intensität beeinflußt.

schmecken. Sehr auffallend ist der intensiv süße Geschmack einer Reihe von Anhydriden, nämlich des Brenzweinsäureanhydrids, des Pyrozinchonsäureanhydrids, des Methyläthylmaleinsäureanhydrids, weil diese Substanzen kein Hydroxyl, ja überhaupt kein reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthalten und zum Teil als Säuren gar nicht existenzfähig sind. Letzterer Umstand hindert, ihren Geschmack etwa auf eine Aufspaltung zu den freien Säuren zurückzuführen. Dimethyl- und Methyläthylmaleinimid schmecken bekanntlich gleichfalls süß. Auf einer Anhydrisierung beruht auch die Bildung von Estersäuren aus Oxysäuren, wie die des Milchsäureanhydrids, der Digallussäure und analoger Substanzen. Auch hier treten erhebliche, zum Teil unerwartete Geschmacksänderungen ein.

Aus der Fülle der Karbonsäuren treten einige Gruppen heraus, die durch eine bestimmte Geschmacksqualität gekennzeichnet sind:

Polyoxykarbonsäuren schmecken süß, siehe S. 50.

Oximazetsäuren schmecken süß, siehe S. 51.

α-Aminosäuren schmecken süß, siehe S. 80.

Aromatische o-Oxykarbonsäuren schmecken häufig süß, siehe S. 61.

Derivate der m-Nitrobenzoesäure schmecken bitter, siehe S. 43.

Nitronaphthalinkarbonsäuren schmecken bitter, siehe S. 43.

Diphensäuren schmecken bitter, siehe S. 9.

Aromatische o-Ketokarbonsäuren zeigen alle Nuancen von bitter zu süß und umgekehrt, meist beide Geschmacksqualitäten gleichzeitig, siehe S. 60.

Der Einfluß der Stereoisomerie ist mehrfach zu konstatieren. Fumar- und Maleinsäure, desgleichen Mesakon- und Zitrakonsäure schmecken deutlich verschieden (siehe S. 17).

Eine Geschmacksvergleichung der drei Oxy-, Nitro- und Aminobenzoesäuren ist von hohem Interesse. Die drei Orthoverbindungen, Salizylsäure, o-Nitrobenzoesäure und Anthranilsäure schmecken stark süß, m-Oxy- und m-Aminobenzoesäure noch süßlich und m-Nitrobenzoesäure, wenn auch schon bitter, zeigt doch wohl noch einen geringen süßlichen Vorgeschmack. Die drei Paraverbindungen sind aber nicht mehr süß, p-Nitrobenzoesäure sogar sicher bitter. Die Orthoreihe ist also durch intensiven Süßgeschmack ausgezeichnet; in der Metareihe findet man eine starke Abschwächung, in der Parareihe eine Vernichtung dieser Geschmacksqualität.

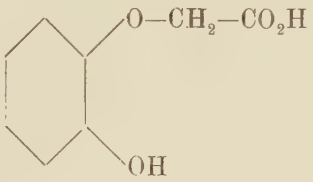
Verschiedene Säuren nehmen eine Sonderstellung ein. Buttersäure schmeckt als Kaliumsalz süßlich gleich zahlreichen anderen Butylverbindungen und -derivaten [1]). Isovaleriansäure bildet nur süß schmeckende Salze, dibrommethyläthylessigsaures Kalium

$$CH_3—CHBr—CBr(CH_3)—CO_2H$$

schmeckt süß, β-Dimethylakrylsäure $(CH_3)_2C=CH—CO_2H$ süßlich.

Oxazetsäuren.

Die aus Phenolen durch Einwirkung von chloressigsaurem Natrium entstehenden Oxazetsäuren zeichnen sich öfters durch süßen Geschmack aus, so die drei Kresoxazetsäuren $CH_3—C_6H_4—O—CH_2—CO_2H$ und die Guajakoxazetsäure, die bitteren Vorgeschmack hat; Brenzkatechinazetsäure



schmeckt salzig-bitter.

Oximazetsäuren.

Die Verbindungen entstehen aus Oximen in analoger Weise wie die Oxazetsäuren aus Phenolen. Sie schmecken in Form ihrer Natriumsalze intensiv süß, so die Azetsäuren des Benzaldoxims, $C_6H_5—CH=N—O—CH_2—CO_2H$, des o-Nitrobenzaldoxims, p-Tolyl-,

[1]) Süßgeschmack zeigen z. B. Buttersäureäthyl- und -propylester, n-Butyramid, α- und β-Oxy-n-buttersäurenitril

$C_2H_5—CH(OH)—CN$ resp. $CH_3—CH(OH)—CH_2—CN$,

α-Oxybuttersäureanhydrid

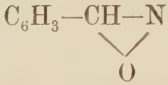
$$C_2H_5—CH(—O—CO)—CO—O—CH(—C_2H_5),$$

Isobutyrylformaldehyd $(CH_3)_2CH—CO—CHO$, Isobutylglyoxalyldikarbonsäure

$$(CH_3)_2CH—CH_2—C(=N—C(—CO_2H)=)—NH—C(—CO_2H),$$

β-Butylenglykol $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—OH$,
Isobutylenchlorhydrin $(CH_3)_2CCl—CH_2—OH$,
Chlorbutylenglykol $CH_2Cl—(CH.OH)_2—CH_3$,
Butenylglyzerin $CH_3—(CH.OH)_2—CH_2—OH$.

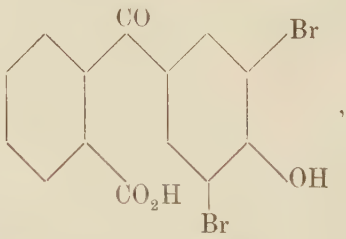
o- und p-Anisaldoxims, Piperonaloxims, Azeto- und Benzophenonoxims, p-Methoxyazetophenonoxims, Azetothienonoxims usw. Nur o-Nitrobenzaldoximazetsäure hat bitteren Nebengeschmack, während die entsprechende p-Verbindung als einziges Mitglied der Familie rein bitter schmeckt.

Isobenzaldoximazetsäure  , deren Bau

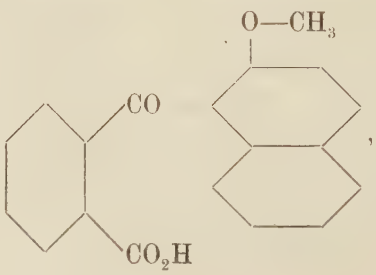
grundverschieden von dem der Benzaldoximazetsäure ist, schmeckt gleichfalls süß.

Keton-(Aldehyd-)säuren.

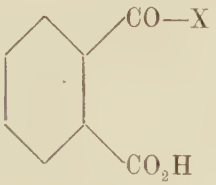
Alle o-Benzoylbenzoesäuren sind Geschmacksstoffe. Aber nur die wenigsten schmecken rein süß oder rein bitter; die meisten zeigen — und das ist für die ganze Gruppe charakteristisch — beide Geschmacksqualitäten, und zwar in allen Schattierungen, gleichzeitig oder hintereinander, erst bitter, dann süß oder auch umgekehrt. Diese Eigenheit ist manchmal ganz frappierend, wenn man nämlich den einen Geschmack schon vergessen hat, bevor der andere sich bemerkbar macht. o-Benzoylbenzoesäure schmeckt z. B. erst bitter, dann süß, desgleichen p-Chlorbenzoyl-o-benzoesäure, desgleichen o-, m- und p-Xylolphthaloylsäure, α-Naphthoyl-o-benzoesäure usw. Rein süß schmecken p-Toluyl-o-benzoesäure, p-Oxy-o-benzoylbenzoesäure, Dibrom-p-oxy-o-benzoylbenzoesäure



p-Methoxy-o-benzoylbenzoesäure, β-Methoxynaphthoyl-o-benzoesäure



p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure, Benzophenon-o,p-dikarbonsäure usw. Diesen Säuren schließt sich die Azetophenon-o-karbonsäure an. Verbindungen, deren Struktur nicht der Formel



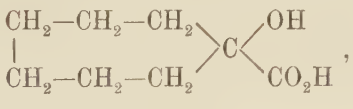
entspricht, schmecken nicht mehr süß, sondern fast sämtlich bitter. Doch ist hier das Beobachtungsmaterial zu gering, um ein sicheres Urteil zu ermöglichen. In dem Kapitel ist Homologie und Analogie des Geschmacks ungemein häufig. Auf die chemische und physiologische Analogieähnlichkeit der Kairolinphthaloylsäure mit der p-Methyläthylamino-o-benzoylbenzoesäure ist schon oben (S. 9) hingewiesen worden. Es sind ungewöhnlich viele Ketokarbonsäuren bekannt[1]), und es wäre von erheblichem Interesse, ihren Geschmack kennen zu lernen.

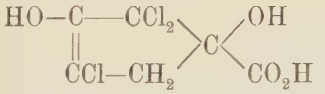
Oxysäuren.

Eine Anzahl von Oxysäuren ist schon S. 43 und S. 50 behandelt worden.

Oxysäuren sind ausgesprochene Geschmacksstoffe. Doch ist ihr Geschmack nicht einheitlich. Bei folgenden α-Oxysäuren findet sich süßer Geschmack: Glykolsäure, l- und dl-α-Oxyisobutylessigsäure

$$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(OH)-CO_2H,$$

Suberylglykolsäure  ,

Trichlor-R-pentendioxykarbonsäure  und

γ-Phenyl-α-oxykrotonsäure $C_6H_5-CH=CH-CH(OH)-CO_2H$.

o-Oxysäuren neigen zu süßem Geschmack: Salizylsäure, 3,5-Dijodsalizylsäure, o-Aminosalizylsäure, o- und m-Kresotinsäure, β-Resorzylsäure: β-Oxynaphthoesäure. Polyhydroxylierte Estersäuren pflegen adstringierend zu schmecken: Dipyrogallolkarbonsäure

[1]) Cf. die Tabelle in Cohn, l. c. S. 334 ff.

$(HO)_3C_6H_2—CO—O—C_8H_2(OH)_2—CO_2H$, Tannin, α-Digallussäure, Diphlorogluzinkarbonsäure. Die Isomerie ist von außerordentlichem Einfluß auf den Geschmack, wie durch zahlreiche Beispiele illustriert werden könnte. Auffallend ist die Vernichtung des Süßgeschmacks beim Uebergang des Phlorogluzins in seine Karbonsäure, des Bittergeschmacks beim Uebergang des Pyrogallols in Gallussäure, da sowohl Resorzin wie Brenzkatechin ihren süßen resp. bitteren Geschmack in der β-Resorzylsäure resp. Protokatechusäure beibehalten haben.

Beachtenswert ist der bitter-süße Geschmack des Phenolphthaleins und Fluoreszins.

7. Sulfonsäuren.

Ueber den Geschmack von Sulfosäuren ist bereits S. 22 das Wichtigste gesagt worden. Freie Phenol-(Naphthol-)sulfosäuren schmecken meist herb, adstringierend, ihre Salze bitter, manchmal mit süßem Beigeschmack (p-Guajakolsulfosäure. 2-Naphthol-1-sulfosäure). Alle Nitrosulfosäuren (S. 43), sowie Sulfosäuren von Azo- und Azimidoverbindungen (S. 98) schmecken bitter, letztere häufig auch sauer und adstringierend. Nur p-aminoazobenzolsulfosaures Natrium hat süßen Nachgeschmack. Aminosulfosäuren siehe S. 87.

Wie bei den Karbonsäuren, so hat auch bei den Sulfosäuren das Schwermetall einen bestimmenden Einfluß auf den Geschmack. Die Bleisalze der Kampfersulfosäure, der Methyl-, Chlormethyl- und Trichlormethylsulfosäure schmecken süß, desgleichen die Silbersalze der drei letztgenannten Säuren. Die Geschmacksverschiedenheit der beiden isomeren methylisopropylsulfosauren Bariumsalze ist bereits erwähnt worden (S. 13).

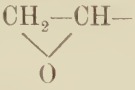
8. Aether.

Die Aetherbildung beeinträchtigt im allgemeinen den Süßgeschmack, weil sie seine Träger, die Hydroxylgruppen, beseitigt. Deshalb schmeckt Glykolmonomethyläther

$$HO—CH_2—CH_2—OCH_3$$

im Gegensatz zum Glykol nicht mehr süß, sondern ist gleich dem gewöhnlichen Aethylalkohol geschmacklos. Dasselbe gilt vom Guajakolmethyläther und Hydrochinondimethyläther (Veratrol). Immerhin gibt es verschiedene Aether, die an sich süß schmecken:

Diäthyldioxyazeton $C_2H_5-O-CH_2-CO-CH_2-O-C_2H_5$,

Hexindioxyd  ,

Dibenzylmethylal $C_7H_7-O-CH_2-O-C_7H_7$.

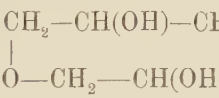
Wenn der Süßgeschmack nicht auf der Anwesenheit von Hydroxylgruppen, sondern von anderen Komplexen wie $-NO_2$ oder $=N-OH$ beruht, so wird er durch die Aetherifizierung nicht beeinflußt. Deshalb schmecken die Nitranisole, p-Nitrophenolmethoxymethyläther $NO_2-C_6H_4-O-CH_2-O-CH_3$, Anisaldoxim und Piperonaloxim süß.

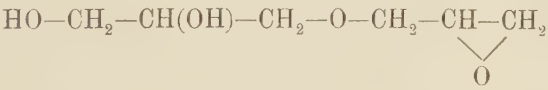
Unter den einfacheren Aethern, welche noch freie Hydroxylgruppen besitzen, gibt es eine ganze Anzahl von Süßstoffen, so das

Diäthylenglykol $HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$,

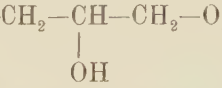
Diglyzerin $C_6H_{14}O_5$,

Hexylenglykoloxyd $C_6H_{10}O(OH)_2$,

Trihydroxyheptanoxyd  und

Polyglyzid  .

Ihnen schließen sich zwei hydroxylhaltige Azetale,

Diglyzerylmethylal  und

Glykosedimethylazetal $HO-CH_2-(CH\,.\,OH)_4-CH(OCH_3)_2$ an.

Halogenisierte Aether und Oxyde der Fettreihe schmecken — wenn überhaupt — süß (S. 39).

Die Verbindungen der mehrwertigen Alkohole (Zuckerarten) mit Azeton und Chloral schmecken ausnahmslos bitter; denn durch die Aetherifizierung werden mindestens zwei, manchmal alle vorhandenen Hydroxylgruppen festgelegt. Hierher gehören:

Diazeton-erythrit $C_4H_6O_4(C_3H_6)_2$, Diazeton-arabit $C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$, Diazeton-dulzit $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2$, Triazeton-mannit $C_6H_8O_6(C_3H_6)_2$, Triazeton-sorbit $C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$, Glykose-azeton $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)$, Glykose-diazeton $C_{12}H_{20}O_6$, Fruktose-diazeton $C_{12}H_{20}O_6$, β-Chloralose $C_8H_{11}O_6Cl_3$ usw.

Die meisten Vertreter der Phenoläther sind, weil in Wasser unlöslich, ohne Wirkung auf die Geschmacksnerven. Sie alterieren häufig die Tastorgane. Unter den schmeckenden überwiegen die Süßstoffe: Anethol, Anäthol

und Estragol.

9. Ester, Laktone, Estersäuren.

Ester und Laktone, d. h. ringförmig geschlossene Ester, haben eine von ihren Ausgangsmaterialien, Alkoholen und Phenolen einerseits, Säuren anderseits, die in den vorausgegangenen Kapiteln besprochen worden sind, völlig abweichende Struktur. Die reaktionsfähigen Hydroxylgruppen sind verschwunden, und demgemäß ist nicht nur das chemische, sondern auch das physiologische Verhalten, das beides durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppen bedingt ist, von Grund aus anders als das der Komponenten. Der letzteren Geschmack ist in den Estern nicht mehr wiederzufinden.

Eine theoretisch völlig befriedigende und zugleich praktisch zweckmäßige Einteilung des umfangreichen Materials ist nicht möglich. Doch erhellt schon bei oberflächlicher Betrachtung, daß die Säure für den Geschmack der Ester von weit größerer Bedeutung ist als der Alkohol, und daß sie deshalb das Einteilungsprinzip abgeben muß. Wir betrachten also erst die Ester anorganischer, dann die aliphatischer und aromatischer Säuren, fassen aber die Ester basischer Natur in einem besonderen Abschnitt zusammen, weil sie einige Untergruppen von einheitlichem Geschmackscharakter enthalten. Dann folgen Laktone, Estersäuren usw.

Das Beobachtungsmaterial ist umfangreich genug, um die Aufdeckung einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten, die die Abhängigkeit des Geschmacks von der Konstitution illustrieren, zu gestatten. Doch sind die Regeln nicht immer ohne Ausnahme und bedürfen wohl in manchen Fällen stärkerer Stützen. Das liegt an mehreren Fehlerquellen, deren Ausschaltung vorderhand noch nicht möglich ist. Zumal die Löslichkeit beeinflußt den Geschmack und ihr Mangel muß naturgemäß Geschmacklosigkeit vortäuschen. Sodann leidet die Statistik des Stoffes an dem Fehler, daß er sich in sehr ungleichmäßiger Menge auf die einzelnen Gebiete verteilt. Denn Ester der Essigsäure und Benzoesäure einerseits, des Methyl- und Aethylalkohols anderseits sind viel

zahlreicher dargestellt und dementsprechend gekostet worden als die anderer Säuren bzw. Alkohole.

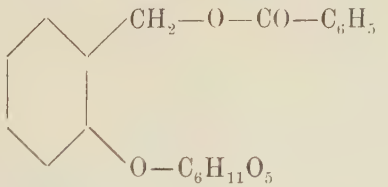
Ferner sind aus praktischen Gründen manche Spezialgebiete — Salole, Ester halogenisierter Fettsäuren, Ester mit anästhesierenden Eigenschaften — besonders intensiv bearbeitet worden und schließlich ist auch der Eigengeschmack vieler Säuren nicht bekannt, so daß ein Vergleich mit dem Geschmack ihrer Ester nicht möglich ist.

Vergleicht man den Geschmack eines Esters mit dem des zugehörigen Alkohols, so kann eine Erweckung, Beibehaltung, Vernichtung und schließlich ein Umschlag des Geschmacks — es handelt sich nur um die Qualitäten süß und bitter — eintreten. Es ergibt sich [1]): 1. Ausschlaggebend für den Geschmack des Esters ist im allgemeinen die Säure; denn die Ester indifferent schmeckender Alkohole, wie Methyl- und Aethylalkohol, zeigen einen prägnanten Geschmack, während zahlreiche süß schmeckende Alkohole verschiedenster Struktur durch die Einwirkung wenig schmeckender Säuren (Essigsäure, Benzoesäure) ihren Eigengeschmack einbüßen. 2. Ester haben die Tendenz, bitteren Geschmack anzunehmen. Die Zahl der bitteren Ester, welche aus indifferent oder süß schmeckenden Alkoholen entstehen, ist außerordentlich groß, besonders wenn man berücksichtigt, daß zahlreiche infolge von Unlöslichkeit nicht schmeckende Ester sich bei zweckmäßiger Prüfung als bitter erweisen dürften.

Es sind nur drei süß schmeckende Ester bekannt, die aus bitter schmeckenden Alkoholen entstehen: 2-Bromäthylazetat, Pyrogallolkarbonat und Populin. Der Süßgeschmack des ersteren

$$Br—CH_2—CH_2—O—CO—CH_3$$

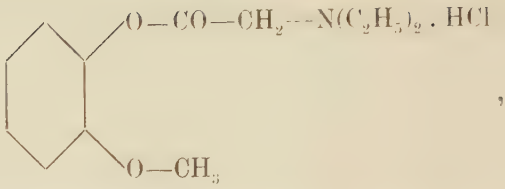
ist durch das Halogen bedingt. Ueber das Pyrogallolderivat ist schon S. 55 gesprochen worden. Der Geschmack des Populins



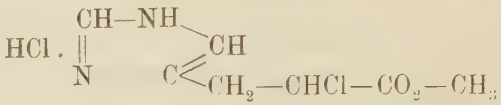
das dem bitter schmeckenden Salizin entstammt, ist unerklärt.

Salziger Geschmack findet sich bei Diäthylglykokollguajakolchlorhydrat

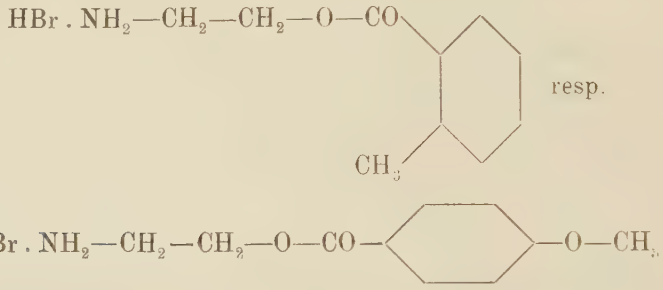
[1]) Cf. Cohn, l. c. 405.



β-Imidazolyl-α-chlorpropionsäuremethylester-chlorhydrat



bei den Bromhydraten von o-Toluylsäure-2-aminoäthylester und Anissäure-2-aminoäthylester



und analogen Körpern, ferner beim äthylschwefelsauren und äthylselensauren Kalium, also nur bei Salzen.

Beispiele von verschiedenem Geschmack stereoisomerer Ester siehe S. 16 u. 17: über den Einfluß des Halogens auf den Geschmack der Ester siehe S. 40.

A. Ester anorganischer Säuren.

Ester der Salpetersäure schmecken süß. Sehr häufig beobachtet man eine brennende, stechende Empfindung der Tastnerven. Beispiele: Aethylnitrat, n- und Isobutylnitrat, Isoamylnitrat, 2-Chlor- und 2-Bromäthylnitrat, Glykolmono- und -dinitrat, Aethylenazetonitrat $CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-O-NO_2$, Salpetermilchsäuremethylester

$$NO_2-O-CH(CH_3)-CO_2-CH_3,$$

Glyzerintrinitrat u. a. m. Zu den Ausnahmen gehören Dulzit- und Mannitpentanitrat $C_6H_9O(O-NO_2)_5$ und einige andere Ester, welche bitter schmecken.

Sulfinsäureester schmecken ausnahmslos bitter, so

Aethylsulfonäthanol $C_2H_5 \cdot SO-O-CH_2-CH_2-OH$, Sulfonal, Trional, Tetronal usw. Aminosulfonal-chlorhydrat

$$HCl \cdot NH_2-CH_2 \quad CH_3 > C < \begin{matrix} SO_2-C_2H_5 \\ SO_2-C_2H_5 \end{matrix}$$

hat süßen Nebengeschmack.

Die sauren Ester der Schwefelsäure neigen zu bitterem Geschmack. Nur dem äthylschwefelsauren Kalium fehlt diese Qualität. Es schmeckt süßlich-salzig-kühlend[1]). Süß-bitter sind methylhexylkarbinolschwefelsaures Kalium und Barium.

B. Ester aliphatischer Fettsäuren.

Der Geschmack ist nicht einheitlich. Doch herrscht Bitterkeit bei weitem vor. Auffallenderweise sind die Ester des Resorzins und Orzins süß, so Resorzindiazetat, Orzindiazetat und -dibutyrat (auch Orzindibenzoat!). Die Erscheinung ist sehr beachtenswert, weil man weiß, daß die süßesten Zuckerarten durch Einführung mehrerer Säureester bitteren Geschmack erhalten. Eine Reihe von Estern aliphatischer Säuren verdankt Halogenen ihren Süßgeschmack, so das Dichlormethylazetat $CHCl_2-O-COCH_3$, 2-Bromäthylazetat, 2-Jodäthylazetat, Tetrachloräthylmilchsäureäthylester, Oxaminsäureperchloräthylester. Zu den süß schmeckenden Estern gehören ferner Aethyl- und Propylbutyrat, Propiomilchsäurenitril $CH_3-CHCN-O-CO-C_2H_5$ und Diazetomesoweinsäurenitril $CH_3CO-O-CH(CN)-CH(CN)-O-COCH_3$, Aethoxazetsäureäthylester $C_2H_5-O-CH_2-CO-O-C_2H_5$ und Diglykolsäurediäthylester

$$C_2H_5-CO_2-CH_2-O-CH_2-CO_2-C_2H_5 \text{ u. a. m.}$$

Zyklische Ketokarbonsäureester schmecken ausnahmslos bitter, z. B. β-Ketopentamethylenkarbonsäureäthylester

$$CH_2 \begin{matrix} CH_2-CH-CO_2-C_2H_5 \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix},$$

1-Methyl-5-isopropylzyklohexen-1-on-3-karbonsäureäthylester-4

$$CH_3-C \begin{matrix} CH_2-CH < C_3H_5 \\ CH-CO \end{matrix} > CH-CO_2-C_2H_5,$$

[1]) Den gleichen Geschmack hat äthylselensaures Kalium.

Sukzinylopropionsäureäthylester

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \qquad\qquad \text{usw.} \\ CH_2—CO—CH—CO_2—C_2H_5 \end{array}$$

C. Ester mehrbasischer Fettsäuren.

Kohlensäureester (Menthol-, Borneol-, Guajakol-, Eugenolkarbonat usw.) sind mit alleiniger Ausnahme von Pyrogallolkarbonat (S. 55) geschmacklos. Dagegen zeichnen sich die Ester der Xanthogensäure, denen sich der Trithiokohlensäurediäthylester $CS(SC_2H_5)_2$ anschließt, durch starken Süßgeschmack aus, so Aethylxanthogensäuremethylester, Xanthogensäureäthylester und Isobutylxanthogensäureäthylester. Die sonstigen Ester zwei- und mehrbasischer Säuren, insbesondere die Derivate des Malonesters schmecken intensiv bitter, so Methylendimalonäther, α-Karbopimelinsäuretriäthylester, Desoxaläther, Furfuralmalonsäureäther, Nitromalonäther, Hydrazinobistartronsäurediäthylester, Anilinomalonäther, α-Phenyloxy-diazomalonäther

$$\begin{array}{l} C_6H_5—N \\ \qquad\quad | \\ HO—N \end{array} \!\!> C(CO_2—C_2H_5)_2,$$

Methantrikarbonsäuretriäthylester, Methantetrakarbonsäuretetraäthylester, Brenzweinsäurediäthylester, Adipinsäurediäthylester, Kampfersäurediäthylester, Itakonsäurediäthylester, Mesakonsäurediäthylester, Akonitsäuretriäthylester, Zitronensäuretriäthylester.

D. Ester aromatischer Säuren.

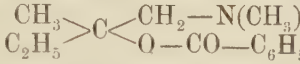
Ester aromatischer Säuren sind zum großen Teil, weil unlöslich, geschmacklos, sonst bitter. Erwähnt sei namentlich die Salolgruppe, Salizylsäurephenylester, seine zahlreichen Halogenderivate, Kresotinsäurephenolester usw.[1]). Zu den Ausnahmen gehören Orzindibenzoat, Populin, Salizylsäurementhol- und -thymolester usw.

E. Ester basischer Natur.

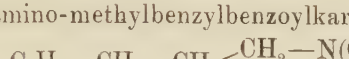
Schon erwähnt wurden (S. 55) einige Ester, die den bei organischen Verbindungen seltenen Salzgeschmack zeigen. Beachtenswert

[1]) Cohn, l. c. S. 445.

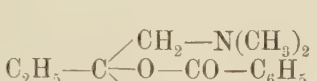
ist ferner eine Gruppe von Estern, die sich von basischen Alkoholen ableiten (Fourneaugruppe) und ihrer großen Mehrzahl nach anästhesierend wirken, zumeist auch bitter schmecken, so das Stovain



das Dimethylamino-methylbenzylbenzoylkarbinol-chlorhydrat

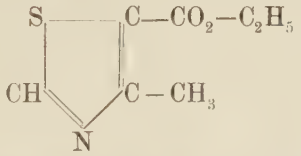


das Alypin



u. a.

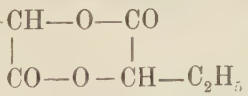
Ihnen nahe steht die Kokaingruppe, das Kokain selbst und analoge Ester (Propyl-, Isobutyl-, Bromäthylester), sämtlich durch anästhesierende Kraft und bitteren Geschmack gekennzeichnet. Durch Süßgeschmack ist die Thiazolgruppe charakterisiert: 4-Methylthiazol-5-karbonsäureäthylester



und 2-Chlor-(Brom, Jod)-4-methylthiazol-5-karbonsäureäthylester.

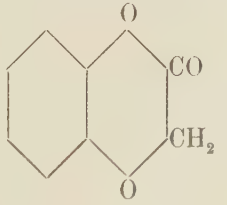
F. Laktone.

Laktone von Polyoxykarbonsäuren schmecken süß (S. 60). Die übrigen Laktone schmecken mit Ausnahme von α-Oxy-n-buttersäureanhydrid



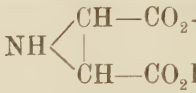
und Chinid $C_7H_{10}O_5$ bitter, z. B. α- und β-Angelikalakton

und Analoga, Kumarin, Brenzkatechinazetsäurelakton



G. Estersäuren.

Soweit esterifizierte Oxysäuren einen Eigengeschmack haben, ist er bitter: Milchsäureanhydrid $CH_3—CH(OH)—CO—O—CH(CH_3)—CO_2H$, Kampfersäuremonoäthylester, Iminobernsteinsäuremonoäthylester



Salizylosalizylsäure usw. Es sind nicht viele Beispiele bekannt. Als Ausnahme sei Weinsäuremonoäthylester, welcher süß schmeckt, erwähnt.

10. Basen (prim., sek., tert.).

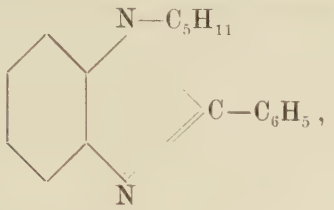
Zur Beurteilung des Geschmacks der Basen sei vorerst daran erinnert, daß er oftmals nur in den Salzen zum Ausdruck kommt. Viele freien Basen, namentlich Alkaloide, sind ganz oder fast völlig geschmacklos, während ihre löslichen Salze eine starke Wirkung auf die Geschmacksnerven ausüben. Der saure Geschmack ist naturgemäß nur bei Salzen zu finden. Mit der Base hat er nur insofern etwas zu tun, als er um so stärker hervortritt, je schwächer sie ist, d. h. seine Intensität ist umgekehrt proportional der Stärke der Base. Basen schmecken gewöhnlich bitter, ganz gleichgültig, in welcher Form ihr Stickstoff gebunden ist, ob er in offener oder geschlossener Kette vorliegt, ob er einer aliphatischen oder aromatischen Substanz angehört, ob er an ein, zwei, drei oder vier verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Insbesondere zeichnen sich Schiffsche Basen durch intensiven Bittergeschmack aus, ferner Guanidine:

o- und p-Tolylguanidin-nitrat $CH_3—C_6H_4 \cdot NH—C\leqslant^{NH}_{NH_2} \cdot HNO_3$,

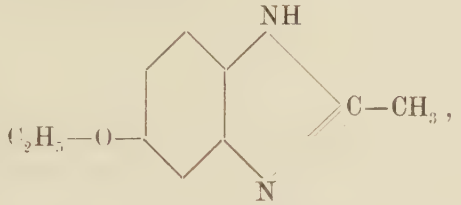
Diphenylguanidin $NH=C\leqslant^{NH—C_6H_5}_{NH—C_6H_5}$,

α-Triphenylguanidin, p-Phenetylbiguanid

Thiazole: Benzenyl-o-aminothiophenol, o-Thiokarbamidothiophenol, Oxal-o-aminothiophenol, Glyoxaline: Amarin, Anisin, N-Methylimidazolyl-μ-merkaptan, Benzimidazole: Benzenylisoamyl-o-phenylendiamin



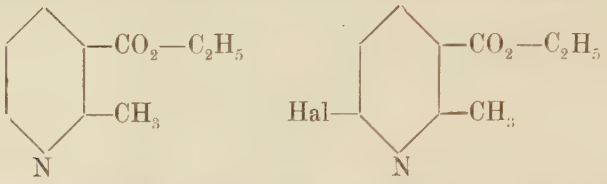
Aethoxyäthenyl-o-phenylendiamin



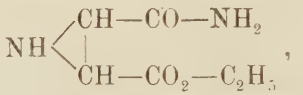
Xanthine: Koffein, Theobromin, Theophyllin, 1-Aethyl-3,7-dimethylxanthin, Pyridine: 2,6-Dimethyl-4-isobutylpyridin, 2-Aminopyridin, 2-Pyridyl-p-anisidin, 4,4-Bipyridyl, Nikotin, Chinoline: Chinolin, 2,4,6-Trimethylchinolin, 5-Nitrochinolin, 4-Oxychinolin, 8-Oxychinolin, 6-Dimethylaminochinolin-(chlorhydrat), Chinin, Chinizin, Zinchonin, Zinchonizin, Pyrazole: Antipyrin, p-Tolupyrin usw. Süßgeschmack findet sich — von einzelnen zurzeit noch unerklärlichen Fällen abgesehen — nur, wenn bestimmte Atomkomplexe im Molekül enthalten sind, die für sich ihrem Träger, ob er nun eine Base ist oder nicht, diesen Geschmack verleihen, oder die mit einer anderen Aminogruppe zusammen Süßgeschmacksträger sind. Der erstere Fall findet sich bei den basischen Zuckerarten, die ihren Geschmack den Hydroxylgruppen verdanken (S. 50). Letztere sind ferner die Ursache des Süßgeschmacks des 3,5-Dioxypyridins, des α,β-Dioxyselenazols und des Trioxychinolins. In dieselbe Kategorie gehören auch einige Derivate der o-Benzoylbenzoesäure, die p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure und analoge Substanzen (S. 61), die auch bei Abwesenheit des basischen Komplexes durch einen eigentümlichen süßen oder bitter-süßen Geschmack ausgezeichnet sind. Der zweite Fall liegt bei den m-Nitranilinen und α-Aminosäuren vor, in denen ein Zusammenwirken mehrerer Gruppen (NO_2 und NH_2 resp. CO_2H und NH_2) bei bestimmter Struktur Süßgeschmack erzeugt, ferner bei dem 6-Aethoxy-5-nitrochinolin, das als Analogon der Nitranisole erscheint. Im Trimethylamin-alaun $(CH_3)_3NH \cdot Al(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ ruft die anorganische Komponente [1]) süßen Geschmack her-

[1]) Ammoniakalaun schmeckt süß-säuerlich.

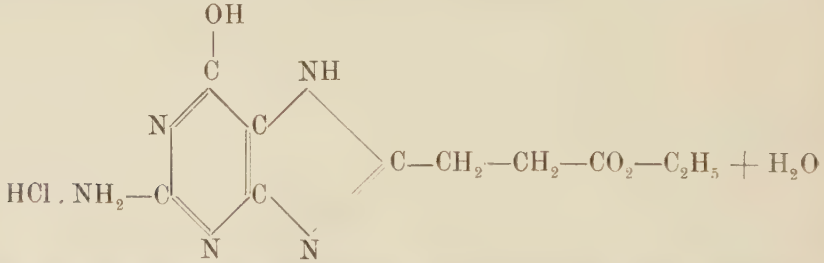
vor. Ester basischer Natur von süßem Geschmack sind große Seltenheiten, weil sowohl die Esterifizierung wie der basische Komplex Bitterkeit hervorzurufen pflegen. Hierher gehören die Thiazolkarbonsäureester (S. 69). Es wäre sehr interessant, mit ihrem Geschmack den der analog gebauten Pyridinverbindungen



zu vergleichen, da der Ersatz einer Methingruppe durch S eine Reihe chemischer und physiologischer Eigenschaften nicht zu berühren pflegt. Der Thiazolgruppe reihen sich an der β-Benzyl-β-aminokrotonsäureäthylester $C_6H_5—CH_2—NH—C(CH_3)=CH—CO_2—C_2H_5$, Iminosukzinaminsäureäthylester



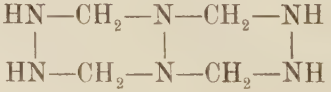
das Guanin-8-propionsäureäthylester-chlorhydrat



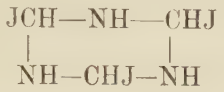
und das Aminosulfonal-chlorhydrat, das gleichzeitig bitter schmeckt. Im Aminomethyl-dichlorbutanon-chlorhydrat

$$HCl\,.\,NH_2—C(CH_3)_2—CO—CHCl_2$$

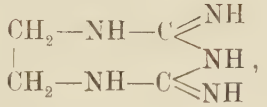
darf man den Süßgeschmack auf die Gegenwart des Halogens zurückführen. Einige Basen schmecken schließlich süß, ohne daß man vorderhand eine Erklärung für die Tatsache anzugeben vermag (Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$, Zyananilin-chlorhydrat, Osotriazol

Tetraformal-trisazin  u. a.).

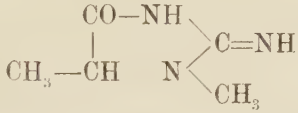
Salzigen Geschmack findet man in diesem Kapitel oft, und zwar nicht nur bei Salzen, in denen ja die Analogie mit anorganischen Verbindungen wie Kochsalz, Salpeter, Natriumsulfat zum Ausdruck kommt, sondern auch bei freien Basen. Es läßt sich aber bislang keine Regel angeben, wann diese Geschmacksart das Uebergewicht über die anderen erlangt. Trijodtrimethylentriamin



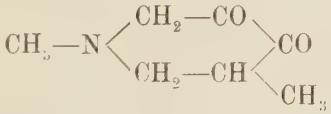
schmeckt salzig-bitter, p-Dimethylaminobenzalsemikarbazid salzig, desgleichen Aethylenbiguanid



α-Methylguanidopropionsäurelaktam



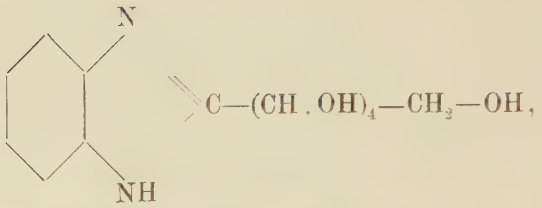
bitter-salzig, Chloral-Antipyrin $C_{11}H_{12}N_2O \cdot CCl_3—CH(OH)_2$ schwach salzig, desgleichen Arekain



Besonders beachtenswert ist die Vernichtung des Süßgeschmacks der Zuckerarten, wenn man sie in Verbindung mit einem aromatischen Amin bringt. Im Glykoseanilid

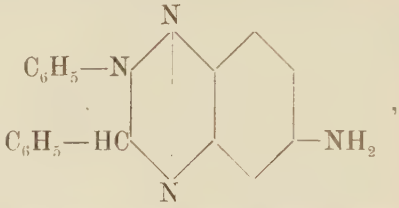
$$HO—CH_2—(CH \cdot OH)_4—CH=N—C_6H_5,$$

Galaktoseanilid, Fruktoseanilid, Maltoseanilid und ähnlichen Substanzen wird der Einfluß der fünf Hydroxylgruppen auf den Geschmack völlig unterdrückt. In schärfster Weise unterscheiden sich diese Schiffschen Basen, die durch verdünnte Säuren glatt gespalten werden, von den S. 50 besprochenen basischen Zuckerarten, in denen die Aminogruppe ein Wesensbestandteil des Moleküls ist, dem sie nicht ohne eingreifendste Prozesse entzogen werden kann. Aber auch, wenn der Zucker mit der Base zu einem Ringgebilde zusammentritt, wie im Glyko-o-diaminobenzol



Arabino-o-diaminobenzol, Glyko-m,p-diaminotoluol, gewinnt der Bittergeschmack die Oberhand.

Erwähnt sei noch die Familie der Phentriazine, als typischer Vertreter das Aminodiphenyldihydrophentriazin

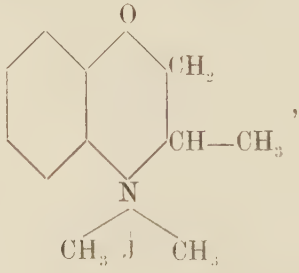


deren Angehörige geschmacklos sind, aber durch Sulfurierung in charakteristische Geschmacksstoffe übergehen (siehe S. 88).

Die Salze der vielen aus Pflanzen hergestellten Alkaloide[1]) sind fast ausnahmslos von stark bitterem Geschmack. Soweit ihre Konstitution nicht aufgeklärt ist, kommen sie für den Zweck dieser Arbeit nicht in Betracht.

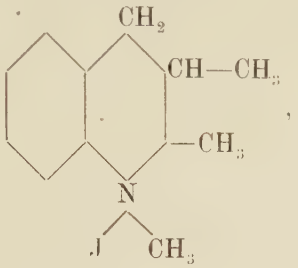
11. Ammoniumbasen, Betaine etc.

Ammoniumbasen sind durch bitteren, sehr intensiven Geschmack ausgezeichnet, der oft in der Literatur hervorgehoben wird und vereinzelt zu ihrem Nachweis herangezogen wurde. Einige typische Beispiele sind: Tetramethylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumhydrat, Triäthylisoamylammoniumhydroxyd, Dimethylanilinoxyd, Trimethyl-β-methylammoniumjodid, Trimethyl-o-aminophenol, Diäthylkoniniumhydroxyd, Trimethylphenmorpholiniumjodid

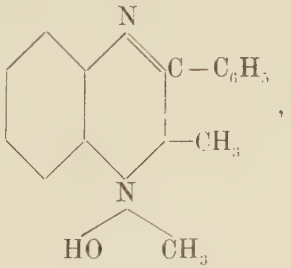


[1]) Siehe Cohn, l. c. S. 534.

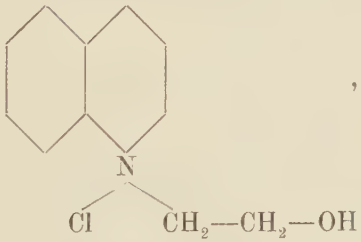
N-Dimethyldihydromethylketoliniumjodid



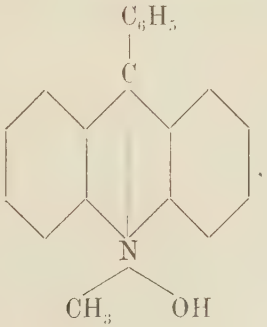
Benzenyldimethyl-o-phenylendiamin



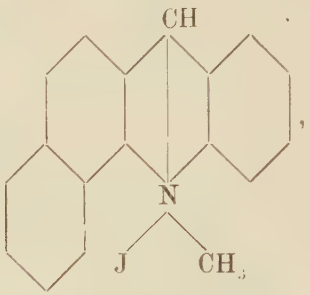
Chinolinmethylnitrat, Oxyäthylchinolinchlorid



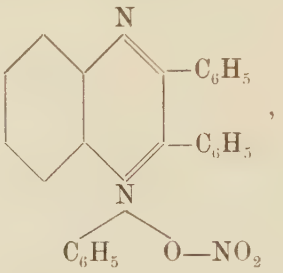
4-Brom-5-nitrochinolin-chlormethylat, N-Phenylakridiniumjodid, 9-Phenylmethylakridiniumhydroxyd



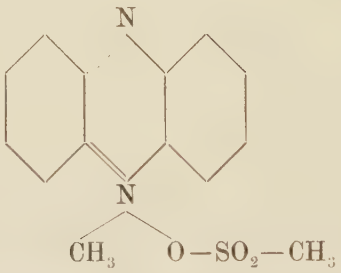
2,1-Naphthakridinium-jodmethylat



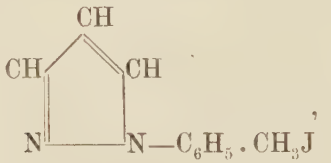
N-Phenyldiphenyläthophenazoniumnitrat



Methylphenazoniummethylsulfat



Safranine, Isorosindulinbasen, Phenylpyrazol-jodmethylat



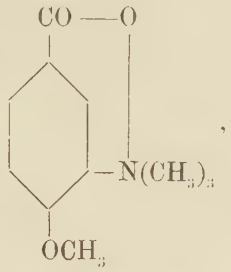
Brucin-dimethylsulfat usw.

Es sind nur wenige, darum aber um so auffallendere Verbindungen zu verzeichnen, in denen der bittere Geschmack von süßem

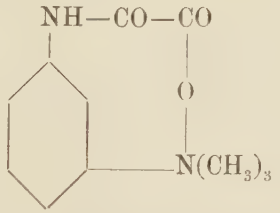
begleitet ist, nämlich Atropin-methylbromid und die Salze des Aethoxylstrychnins[1]) $HO-CH_2-CH_2(C_{21}H_{22}O_2N_2)OH$.

Von größtem Interesse wäre es, festzustellen, ob Geschmacksverschiedenheiten bei den optisch-aktiven Ammoniumverbindungen, von denen in den letzten Jahren eine beträchtliche Anzahl beschrieben worden ist, in qualitativer wie quantitativer Hinsicht vorkommen. Bis jetzt ist noch nicht darauf geachtet worden.

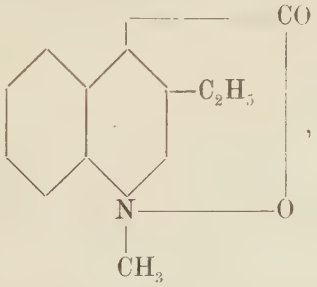
Betaine, von denen besonders viele der aromatischen Reihe bekannt sind, schmecken bitter: Trimethyl-α-aminobutyrobetain, Trimethylanisbetain



m-Phenylentrimethyloxamidsäure

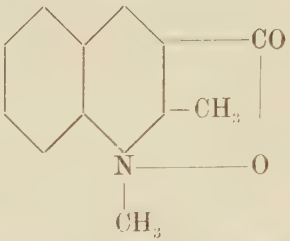


und die entsprechende p-Verbindung, Zinchoninsäuremethylbetain, 3-Aethylzinchoninsäuremethylbetain

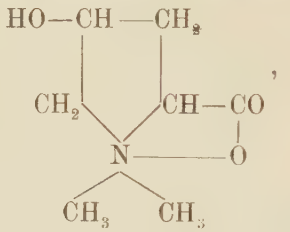


[1]) Es ist beachtenswert, daß das gleichfalls aus Strychnosarten gewonnene Kurin $C_{18}H_{19}O_3N$, dessen Konstitution noch unbekannt ist, auch süß-bitter schmeckt.

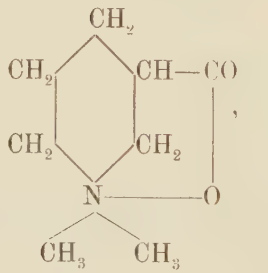
Chinaldin-3-karbonsäuremethylbetain



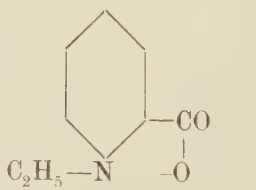
und Trimethylsulfanilsäure. Doch sind allmählich so viele Ausnahmen bekannt geworden, daß eine gründliche Neudurchforschung des Gebietes nötig erscheint. Süß schmecken: Betain, α-Homobetain, Stachhydrin, Turizin und Betonizin, d. s. Stereoisomere der Formel



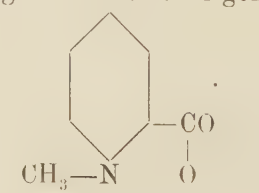
Nipekotinsäuredimethylbetain



Pikolinsäureäthylbetain

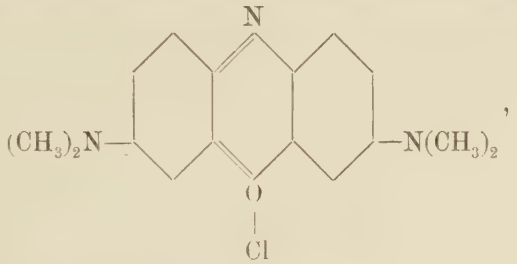


und Taurobetain. Salzig schmeckt Trigonellin

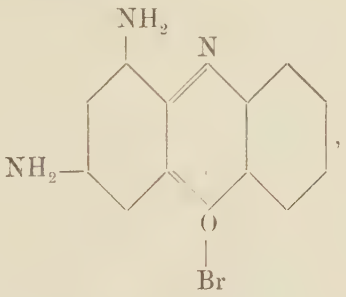


Phosphoniumbasen und ihre Salze schmecken ausnahmslos bitter: Tetraäthylphosphoniumhydrat, Diphenyldiäthylphosphoniumjodid, Triphenylbenzylphosphoniumjodid usw.

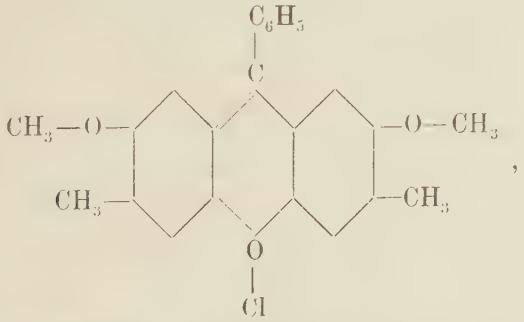
Dasselbe gilt von Arsonium- und Stibiniumverbindungen: Arsentriäthylbromid, Arsentriäthylsulfid, Tetraäthylarsoniumjodid, Methyläthyldiphenylarsoniumjodid, Antimontrimethyloxyd, Antimontrimethylsulfid und Antimontrimethylbromid. Tetramethylstibiniumsalze schmecken gleichzeitig salzig. Oxoniumverbindungen schmecken bitter, so 3,6-Tetramethyldiamino-phenazoxoniumchlorid



2,4-Diaminophenazoxoniumbromid



Toluhydrochinonbenzeindimethylätherchlorid



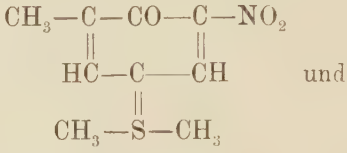
o-Xylohydrochinonbenzeinsalze, Dimethylfluoreszeinchloridmethylester, Hydrochinonphthaleinmethylestersalze, Dimethyl-3-orzinphthalein-

methylester usw. Die Geschmacksanalogie der Ammonium- mit den Oxoniumverbindungen ist mehrfach als Stütze der Konstitutionsformeln der letzteren herangezogen worden. Substanzen mit 4-wertig gebundenem Schwefel (Sulfiniumbasen, Thioniumchinone, Thetine) schmecken bitter oder auch salzig:

Diphenylsulfid-dimethylsulfat $(C_6H_5)_2S<^{CH_3}_{O—SO_2—OCH_3}$ und

Dimethylthetin $(CH_3)_2S<^{OH}_{CH_2—CO_2H}$ schmecken salzig.

3-Nitro-1,2-kresol-5-dimethylthioniumchinon



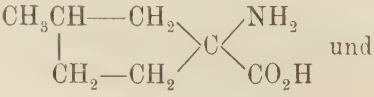
und

Diäthylendisulfidthethin $S<^{CH_2—CH_2}_{CH_2—CH_2}>S<^{CH_2}_{O}>CO$ bitter.

12. Aminokarbonsäuren.

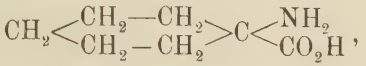
Das Glykokoll $NH_2—CH_2—CO_2H$ ist der Prototyp der Aminokarbonsäuren. Die natürlichen, aus Eiweißstoffen, Proteinen usw. durch eingreifende Reagenzien abspaltbaren Aminosäuren sind, wenn auch nicht ausnahmslos, durch süßen Geschmack ausgezeichnet. Man erkennt bei der Beobachtung ihrer Konstitution sofort, daß sie alle α-Aminosäuren sind. Zieht man auch die zahlreichen synthetisch gewonnenen Verbindungen in den Kreis der Betrachtung, so ergibt sich als Hauptsatz: α-Aminosäuren schmecken süß. Hierher gehören, um aus der Fülle des Materials einige Beispiele herauszugreifen, außer dem Glykokoll Alanin, α-Amino-β-chlorpropionsäure, α-Amino-β-äthoxypropionsäure, α-Amino-n- und isobuttersäure, α-Amino-n-valeriansäure, α-Aminoisovaleriansäure, α-Aminomethyläthylessigsäure, α-Amino-n-kapronsäure, d-Asparagin, d-Leuzin u. v. a. Der Geschmack bleibt der gleiche, wenn die Amino- und Karboxylgruppe einem Ring angehören, wie in der

Methyl-1-amino-3-zyklopentankarbonsäure-3

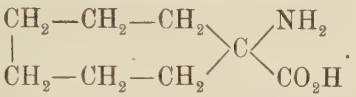


und

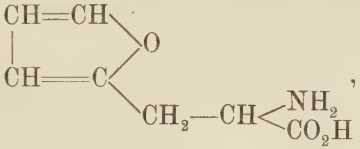
Amino-1-zyklohexankarbonsäure-1



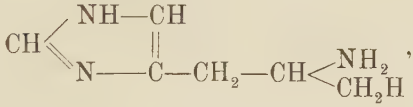
ferner in der Amino-1-zykloheptankarbonsäure-1



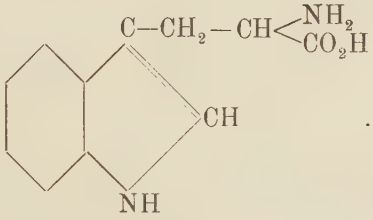
Der Süßstoffcharakter ist sehr stark ausgeprägt; denn selbst aromatische Reste, auch wenn sie Halogene enthalten oder basischer Natur sind, vermögen ihn nicht zu verwischen: dl- und d-Phenylalanin, m-Chlor-, p-Nitro-, p-Amino-, 3,5-Dibrom-phenylalanin, Furylalanin



3-Bromtyrosin, dl- und d-Histidin



dl-Tryptophan



Eintretende Hydroxylgruppen sind ohne Einfluß auf die Geschmacksqualität, d. h. α-Aminooxysäuren schmecken gleichfalls süß. Da das Hydroxyl der Träger des Süßstoffcharakters in so vielen Verbindungen ist, so sollte man eine Verstärkung des Geschmacks erwarten. Doch ist noch nicht untersucht worden, ob dies für die α-Aminooxysäuren zutrifft. Süß schmecken: Serin, α-Amino-β-oxybuttersäure, α-Amino-γ-oxybuttersäure, α-Amino-γ-oxyvaleriansäure, α-Amino-γ,δ-dioxyvaleriansäure

d-Glykosaminsäure

Bei den β-Aminosäuren ist der Süßgeschmack, wenn noch vorhanden, stark abgeschwächt, oder er hat einem indifferenten oder bitteren Platz gemacht. So ist β-Alanin $NH_2—CH_2—CH_2—CO_2H$ nur noch schwach süß oder geschmacklos (α-Alanin stark süß), β-Amino-n-buttersäure bitter oder fast geschmacklos (die α-Verbindung süß), Phenyl-β-alanin geschmacklos (α-Verbindung süß), β-Aminoisovaleriansäure $NH_2—C(CH_3)_2—CH_2—CO_2H$ süß-bitter (α-Verbindung süß). Ueber den Einfluß, den das Hydroxyl auf den Geschmack der β-Aminosäure ausübt, ist ein abschließendes Urteil noch nicht möglich. Isoserin $NH_2—CH_2—CH(OH)—CO_2H$ ist freilich im Unterschied zum Serin fast geschmacklos, doch schmeckt β-Amino-α-oxybuttersäure süß und natürlich zeigen die hydroxylreichen α- und β-Aminoglykoheptonsäuren

$$HO—CH_2—(CH.OH)_3—CH(NH_2)—CH(OH)—CO_2H$$

den gleichen Geschmack. Bei den Aminosäuren der Zuckergruppe dürfte die Stellung des NH_2 überhaupt ohne Einfluß auf den Geschmack sein. Denn die Zucker schmecken infolge ihrer Hydroxylgruppen süß, behalten diesen Geschmack beim Eintritt der Aminogruppe in das Molekül (S. 50) und modifizieren ihn auch beim Hinzukommen des Karboxyls nur wenig.

Diaminosäuren der Fettreihe schmecken nicht mehr süß, selbst wenn sie beide NH_2-Gruppen in α-Stellung enthalten, so die α,α-Diaminoadipinsäure, -pimelinsäure, -korksäure und -sebazinsäure usw.

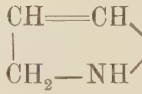
Die Alkylierung aliphatischer Aminosäuren führt nur ganz ausnahmsweise einen Umschlag von süß nach bitter herbei (α-Methylamino-n-kapronsäure schmeckt bitter). In der Regel bleibt der Süßgeschmack unverändert: Methyl- und Aethylglyzin

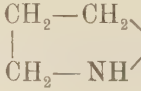
$$CH_3—NH—CH_2—CO_2H \text{ resp. } C_2H_5—NH—CH_2—CO_2H,$$

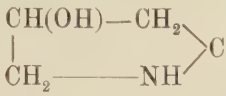
Methylalanin $CH_3—CH(NH—CH_3)—CO_2H$, α-Methylamino-n-valeriansäure $C_3H_7—CH(NH—CH_3)—CO_2H$, β-Methylalanin

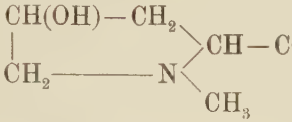
$$CH_3—NH—CH_2—CH_2—CO_2H$$

schmecken süßlich gleich den alkylfreien Ausgangsprodukten. Ihnen schließen sich an

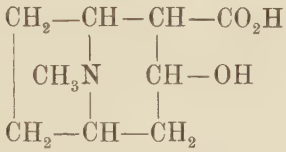
Pyrrolin-α-karbonsäure 

Prolin 

γ-Oxyprolin  und

n-Methyl-γ-oxyprolin  .

Oder die Alkylierung erweckt sogar Süßgeschmack bei geschmacklosen Aminosäuren: So ist γ-Aminobuttersäure nicht süß, γ-Methylaminobuttersäure süß, β-Amino-α-oxyisobuttersäure geschmacklos, während β-Methyl-, β-Dimethyl- und β-Diäthylamino-α-oxyisobuttersäure süß schmecken. Auch das Ekgonin (süßlich-bitter)



ist als alkylierte Aminoxysäure aufzufassen.

Beim Uebergang von Aminosäuren in Guanidosäuren findet eine Abschwächung des Süßgeschmackes statt. Er erhält meist einen Beischlag von bitter oder erfährt einen Umschlag nach bitter:

Sarkosin $CH_3—NH—CH_2—CO_2H$ süß,

Kreatin $\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\!\!>\!C—N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_2—CO_2H\end{matrix}$ bitter;

Methylalanin $CH_3—CH(NH—CH_3)—CO_2H$ süß,

Homokreatin $\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\!\!>\!C—N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH(CH_3)—CO_2H\end{matrix}$ bitter;

β-Methylaminopropionsäure

$CH_3—NH—CH_2—CH_2—CO_2H$ etwas süßlich,

β-Methylguanidopropionsäure

$\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\!\!>\!C—N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_2—CH_2—CO_2H\end{matrix}$ schwach bitter;

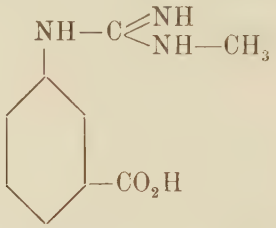
γ-Methylaminobuttersäure

$CH_3—NH—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H$ süß,

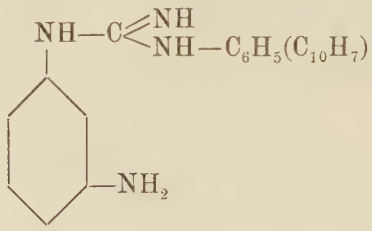
γ-Methylguanidobuttersäure

$\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\!\!>\!C—N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H\end{matrix}$ indifferent;

m-Aminobenzoesäure süß, β-Benzkreatin

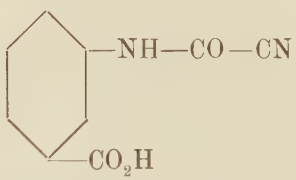


bitter; Phenyl- und β-Naphthylbenzglykozyamin

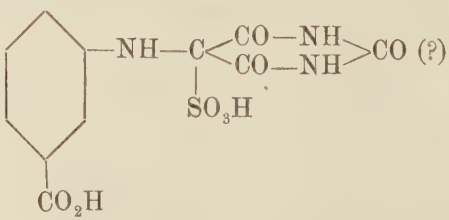


bitter-süßlich.

Von rein aromatischen Aminosäuren sind gar zu wenig schmeckende Vertreter bekannt. o- und m-Aminobenzoesäure schmecken im Gegensatz zur p-Aminobenzoesäure süß. Auffallenderweise kann man mit der Aminogruppe der m-Verbindung sehr eingreifende Veränderungen vornehmen, ohne den Süßgeschmack völlig zu vernichten. Außer dem eben erwähnten Phenyl- und Naphthylbenzglykozyamin ist auch der m-Zyankarboxaminobenzoesäure

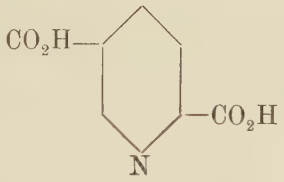


und dem Alloxan-m-aminobenzoesäuresulfit

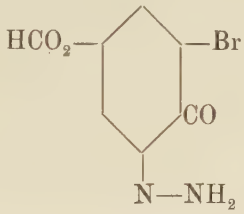


süßlicher Geschmack eigen. Chlor und die Nitrogruppe, die in den Benzolkern eintreten, pflegen, wie wiederholt betont, dem süßen

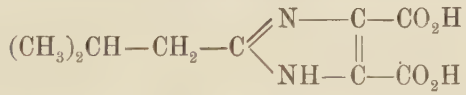
Geschmack bitteren beizufügen. Säuren der stickstoffhaltigen Ringsysteme, des Pyridins und Chinolins, schmecken bitter: Pikolinsäure, 2,4-Dimethylpyridin-6-karbonsäure, Pyridin-2,4-dikarbonsäure, Parvolindikarbonsäure, 2,4,6-Pyridintrikarbonsäure, 3,5-Dibrom-2,4,6-pyridintrikarbonsäure, 4-Chinolinkarbonsäure, Chinolin-8-sulfo-4-karbonsäure und 2-Phenylchinolin-4-karbonsäure. Doch sind sehr merkwürdige Ausnahmen zu verzeichnen: Isozinchomeronsäure



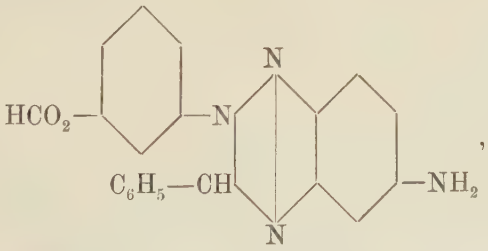
und 1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-karbonsäure



sind süß. Ganz isoliert steht die Isobutylglyoxalindikarbonsäure



da, die stark süß schmeckt, während ihre sämtlichen Homologen dieses Geschmacks entbehren, desgleichen das Az-m-karboxyphenyl-ald-phenyl-aminodihydrophentriazin

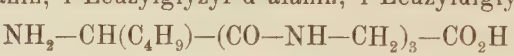


das mit den Sulfosäuren desselben Ringsystems (siehe Kapitel 13) verschwistert ist.

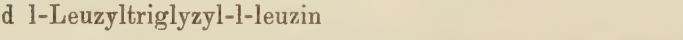
Im Gegensatz zu den Aminosäuren schmecken Peptide nicht süß, sondern mehr oder weniger bitter, falls sie überhaupt

Geschmack haben, so Glyzylleuzin, Glyzyl-l-phenylalanin, Alanylleuzin, l-Phenylalanylglyzin, d-Valyl-d-valin, Leuzylglyzin, Leuzylleuzin, l-Prolyl-d-phenylalanin

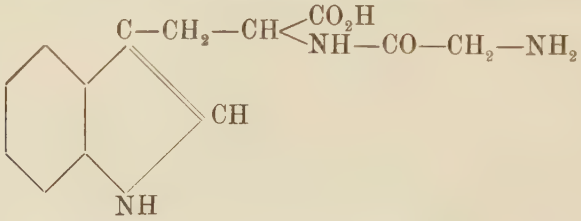
Glyzylleuzylalanin, l-Leuzylglyzyl-d-alanin, l-Leuzyldiglyzylglyzin



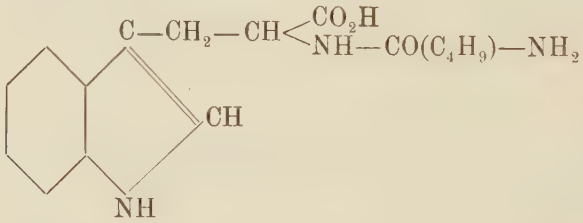
und l-Leuzyltriglyzyl-l-leuzin



Daher kann man vielfach eine Verunreinigung der Peptide durch Aminosäuren am Geschmack erkennen. Immerhin sind mehrere Peptide mit süßem Haupt- oder Beigeschmack bekannt: Glyzyl-d-tryptophan

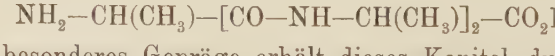


l-Leuzyl-d-tryptophan, d-Leuzyl-l-tryptophan



l-Leuzyl-d-valin

und Dialanylalanin

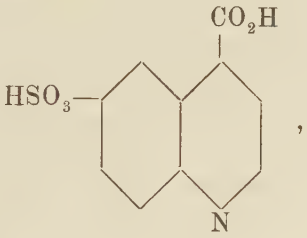


Sein besonderes Gepräge erhält dieses Kapitel durch die große Zahl isomerer und stereoisomerer Verbindungen, die durch verschiedenen Geschmack ausgezeichnet sind. Namentlich veranlaßt die Stellung der NH_2-Gruppe Geschmacksdifferenzen. Daß solche bei Stereoisomeren häufig vorkommen, hat E. Fischer im Gebiete der Aminosäure zuerst durch systematische Beobachtungen nachgewiesen (vgl. S. 11 und 14).

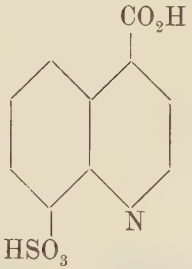
13. Aminosulfosäuren.

Gleich dem Karboxyl ist auch die Sulfogruppe geeignet, unlösliche Körper löslich zu machen und dadurch einen latenten Geschmack zu enthüllen. Während schmeckende Aminokarbonsäuren der aliphatischen Reihe in großer Zahl bekannt sind, fehlen analoge Aminosulfonsäuren fast gänzlich.

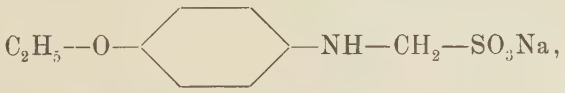
Das Beobachtungsmaterial, soweit es nicht die Phentriazingruppe betrifft, ist äußerst dürftig. Chinolinsulfosäuren schmecken, wie fast alle Chinolinbasen und deren Karbonsäuren, bitter: o-Chinolinsulfosäure, β-Sulfozinchoninsäure



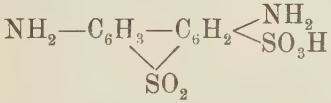
α-Sulfozinchoninsäure



und 8-Oxychinolin-4-sulfosäure. Von isoliert dastehenden Süßstoffen seien noch genannt: Naphthionsaures Natrium, p-äthoxyphenylaminomethylsulfosaures Natrium



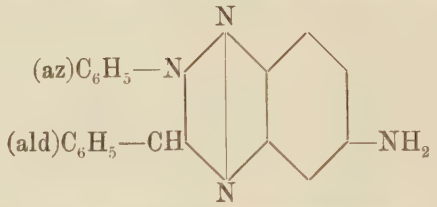
Benzidinsulfonsulfosäure



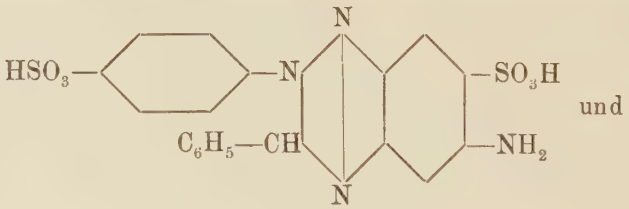
(anfangs bitter) und 4-Aminoazobenzol-4′-sulfosäure (erst geschmacklos, dann schwach bitter); Alloxan-m-aminobenzoesäuresulfit ist schon erwähnt worden. Tyrosin bildet eine Sulfosäure unbekannter Kon-

stitution, deren Bariumsalz süß schmeckt, also wohl den verborgenen Süßgeschmack der Aminokarbonsäure wiedergibt.

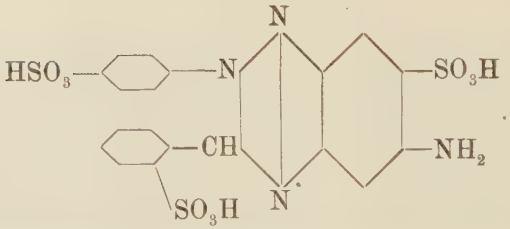
Wichtiger sind die Sulfosäuren, die sich vom az-Phenyl-ald-phenyl-dihydroaminophentriazin ableiten und als Natriumsalze einige Zeit lang unter dem Namen Gluzin im Handel waren[1]). Die Base



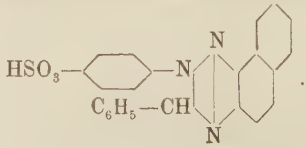
ist selbst als Chlorhydrat (S. 74) geschmacklos. Die Aminogruppe des Süßstoffs kann ohne Schädigung des Geschmacks entfernt, z. B. durch Jod ersetzt werden. Dagegen spielt die Stellung der Sulfogruppen eine wichtige Rolle. Unter den Monosulfosäuren sind nur diejenigen fähig, der Base Süßstoffcharakter zu verleihen, welche im az-Phenyl haften, während ein Bitterstoff entsteht, wenn eine Sulfogruppe in die m-Stellung des ald-Phenyls getreten ist. Von Di- und Trisulfosäuren wurden nur zwei Substanzen, beide süß schmeckend, dargestellt:



und

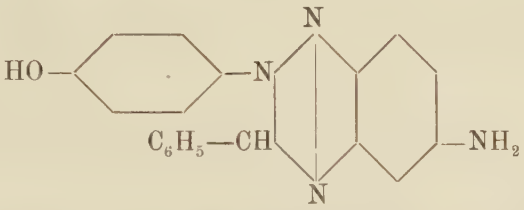


[1]) Der älteste Süßstoff im Phentriazingebiet ist das von R. Meldola und M. O. Forster 1891 dargestellte az-p-Sulfophenyl-ald-phenyl-dihydro-β-naphthotriazin

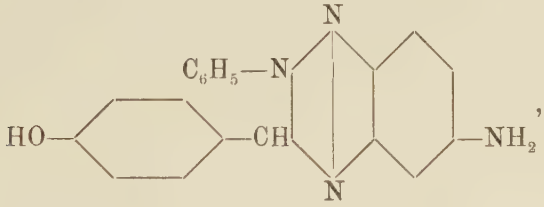


Das Gluzin wurde 1893 von E. Noelting entdeckt.

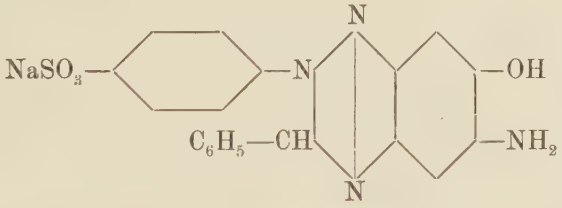
Führt man Hydroxylgruppen in das Phentriazin ein, so ist auch deren Stellung von Einfluß auf den Geschmack. So gibt die Base



bei der Sulfurierung keinen Süßstoff, wohl aber das Isomere

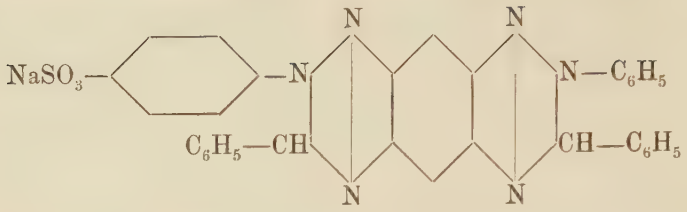


und ferner schmeckt

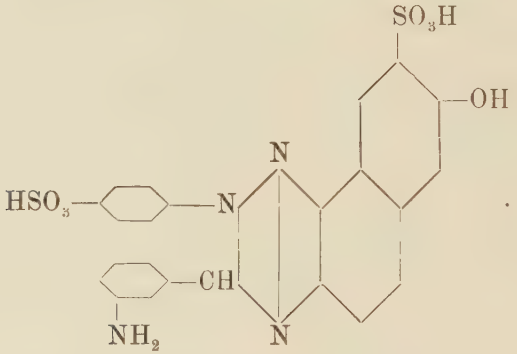


süß. Bedenkt man, daß als Ausgangsmaterialien eines jeden Triazins drei Komponenten dienen, eine Diazoverbindung, eine Aminoverbindung, die mit ersterer zu einem o-Aminoazofarbstoff (Chrysoidin) zusammentritt, und ein Aldehyd, der zur Bildung des Triazinringes gebraucht wird, so ersieht man, daß es eine unerschöpfliche Menge von Phentriazinen geben muß, deren Sulfurierung zu Farbstoffen führen kann und in vielen bislang untersuchten Fällen geführt hat[1]). Sehr interessant ist, daß das Chrysoidin, welches aus tetrazotiertem m-Phenylendiamin und 2 Mol. derselben Base entsteht, mit Benzaldehyd ein Triazin bildet, dessen Sulfosäure ein stark süßschmeckendes Natriumsalz liefert. Auch die Verbindung

[1]) Siehe Cohn, l. c. S. 640. Viele dieser Verbindungen sind von dem Verfasser entdeckt worden.



schmeckt süß. Sie entsteht durch Kondensation des Farbstoffes Sulfanilsäure-azo-Anilin-azo>m-phenylendiamin mit Benzaldehyd. Das aus p-Sulfochrysoidin und m-Nitrobenzaldehyd gewonnene Triazin erhält durch die NO_2-Gruppe einen stark bitteren Beigeschmack. Schließlich muß noch auf einen Naphthotriazinsüßstoff hingewiesen werden, das az-p-Sulfophenyl-ald-m-aminophenyl-5-oxy-7-sulfodihydronaphthotriazin

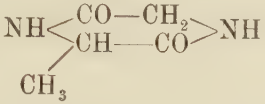


14. Amide, Urethane, Harnstoffe.

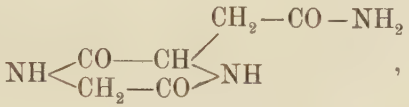
Das Beobachtungsmaterial ist groß, weil ihm viele synthetische Heilmittel angehören, trotzdem aber nicht ausreichend, um dem Zweck der Sache mit genügendem Erfolge dienen zu können.

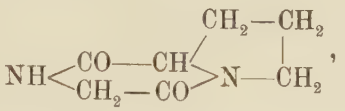
Amide.

Im allgemeinen schmecken Amide, zumal die der aromatischen Reihe, bitter; so Formamid, Azetamid, Propionamid, Diazetamid, Formanilid, Azetanilid, Laktyl-p-phenetidid, m-Nitro-, m-Amino- und m-Oxybenzamid, Phenoxazetamid, Guajakoxazetamid. Diketopiperazine, d. s. ringförmig geschlossene Doppelamide, schmecken ausnahmslos bitter:

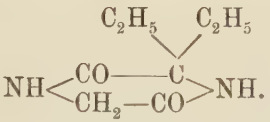
Glyzyl-d-alaninanhydrid 

Glyzyl-d-valinanhydrid, Leuzylglyzinanhydrid, Glyzylasparazinanhydrid

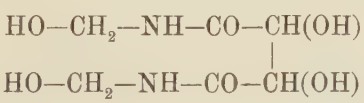


l-Prolylglyzinanhydrid 

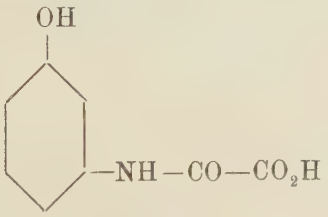
Laktimid, Sarkosinanhydrid, l-Leuzyl-d-alaninanhydrid und gem. Di-

äthyldiketopiperazin 

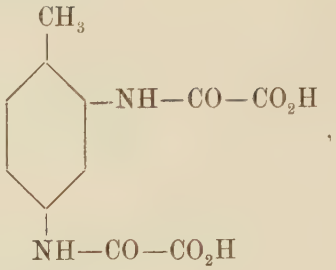
Doch gibt es einige kleinere Gruppen und viele isoliert dastehende Verbindungen, die Süßgeschmack besitzen. Dieser kann durch Häufung von Halogenen hervorgerufen werden (Perchlorzyanpropionamid, Chlorkarbäthamid, Penthachloroxamäthan, Dibrommalonamid, S. 32) oder durch Hydroxylgruppen (l-Erythrosediazetamid und Analoga, S. 51) und N-Dimethyloltartramid



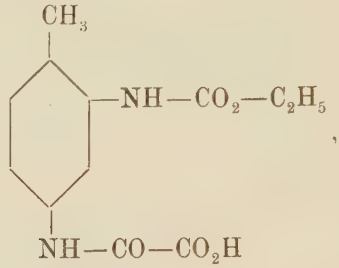
oder durch die gleichzeitige Anwesenheit von Amino- und Karboxylgruppe in passender Stellung (d-Asparagin, Methylasparagin, S. 80). Süß schmecken ferner einige aromatische Oxamsäuren, m-Oxyphenyloxamsäure



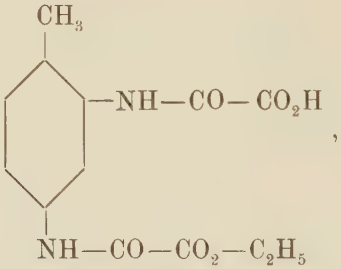
m-Toluylendioxamsäure



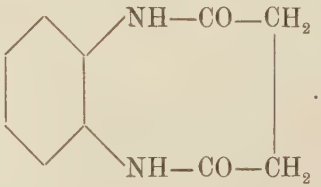
2-Urethanotolyl-4-oxamsäure



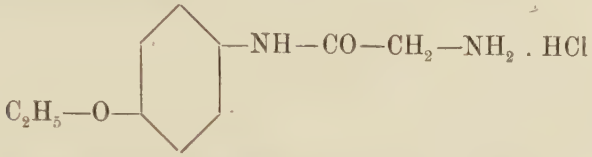
und 4-Urethanotolyl-2-oxamsäure



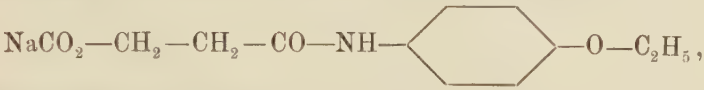
einige Amide, die nur ein Hydroxyl enthalten, wie Glykolsäureamid, Glykolsäurehydrazid, β-Oxy-α-pyrrolidon, δ-Oxy-α-piperidon und mehrere ringförmig geschlossene Imide, wie Pyrozinchonimid und Methyläthylmaleinimid. Von vereinzelt dastehenden Süßstoffen seien genannt: n-Butyramid, Semikarbonamidhydrazid $NH_2—CO—CH_2—CO—NH—NH_2$ und sein Azetessigesterderivat, Brenzschleimsäureamid, α-Pyrrolkarbonamid, Iminosukzinaminsäureäther und o-Phenylensukzinamid



Salziger Geschmack ist bei Amiden sehr selten: Amino-azetphenetidid-chlorhydrat



(bitter-salzig), p-äthoxyphenylsukzinaminsaures Natrium



Diäthylglyoxylsäureamid $(C_2H_5—O)_2CH—CO—NH_2$ (bitter-salzig) und Glyzinamid $NH_2—CH_2—CO—HN_2$ (salmiakähnlich).

Urethane.

Reine Urethane schmecken bitter, so Urethan

$$NH_2—CO_2—C_2H_5$$

selbst, Isoamylkarbaminsäureäthylester, Piperonalbisurethan, Phenylurethan, o- und p-Phenetolkarbaminsäuremethylester usw.

Harnstoffe.

Unter den Harnstoffen befinden sich mehrere wichtige Süßstoffe, von denen die Familie des p-Aethoxyphenylharnstoffs, das eine Zeitlang als Dulzin und Sukrol im Handel war, von größtem Interesse ist.

Bei weitem die meisten aliphatischen Harnstoffe sind ohne charakteristischen Geschmack. Von dialkylierten Harnstoffen scheinen nur die asymmetrischen Verbindungen süß zu schmecken (a-Dimethyl- und Diäthylharnstoff). s-Dimethylharnstoff schmeckt bitter.

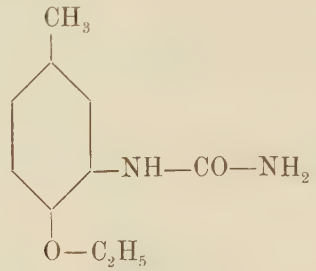
Die aus sechs Gliedern bestehende Sukrolfamilie lenkt am meisten die Aufmerksamkeit auf sich. Es schmecken stark süß p-Anisol- und p-Phenetolkarbamid

sowie deren Aminoderivate

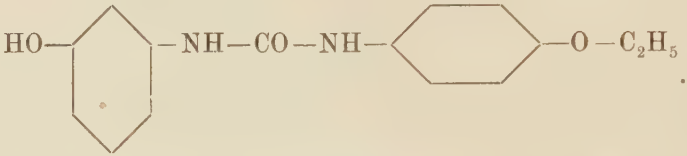
$$CH_3—O—C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\NH—CO—NH_2\end{matrix} \text{ resp.}$$

$$C_2H_5—O—C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\NH—CO—NH_2\end{matrix},$$

in denen die Stellung der NH_2-Gruppe nicht bekannt ist, ferner schwach süß p-Methyl-o-phenetylharnstoff



und m-Oxyphenyl-p-phenetylharnstoff

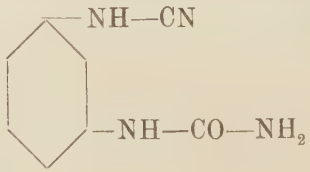


o-Anisyl- und o-Phenetylharnstoff schmecken nicht süß, die entsprechenden Glieder der m-Reihe sind noch nicht gekostet worden. Kernhomologe des Dulzins schmecken nicht süß, desgleichen nicht höhere Alkyloxyphenylharnstoffe, nicht die Sulfosäure

$$NH_2—CO—NH—C_6H_3<\begin{matrix}OC_2H_5\\SO_3Na\end{matrix}$$

und die Karbonsäure $NH_2—CO—NH—C_6H_4—O—CH_2—CO_2Na$, nicht der Di-p-anisyl- und -phenetylharnstoff. Wie man sieht, ist fast jede Veränderung, die man mit dem Molekül des Dulzins vornimmt, von einer Vernichtung des Geschmacks begleitet, und nur die Aminogruppe führt wie in ähnlichen Fällen (S. 21) keine Aenderung des Süßgeschmacks herbei.

Von aromatischen Harnstoffen sind weiter noch süß p-Tolylharnstoff, o- und m-Oxyphenylharnstoff und m-Zyanaminophenylharnstoff



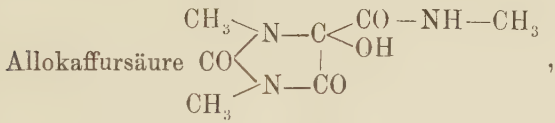
Semikarbazide haben, soweit sie überhaupt schmecken, bitteren Geschmack, so das o-Tolylsemikarbazid. p-Dimethylaminobenzal-semikarbazid schmeckt salzig.

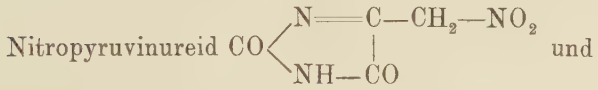
Allophansäureäther, wie Allophansäureäthylester und Analoga, sind geschmacklos. Schwach süß ist Dikarboxäthylharnstoff

$$NH_2—CO—N(CO_2—C_2H_5)_2.$$

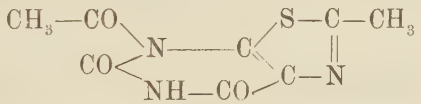
Unter den ringförmig geschlossenen Akrylharnstoffen finden sich mehrere beachtenswerte Süßstoffe:

Hydantoin ,

Allokaffursäure  ,

Nitropyruvinureid  und

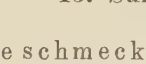
μ-Methyl-β-oxythiazol-α-karbonsäureazetylureid

 .

Die letztgenannte Substanz könnte zu Geschmacksuntersuchungen in der Thiazolgruppe anregen, von der wir schon verschiedene süß schmeckende Familienmitglieder kennen gelernt haben.

15. Sulfamide, Sulfimide.

Sulfamide schmecken mit Ausnahme des s-Dimethylsulfamids $CH_3—NH—SO_2—NH—CH_3$ (süß) bitter, soweit sie überhaupt Geschmack haben, so das Benzylsulfonamid $C_6H_5—CH_2—SO_2—NH_2$,

Aethansulfonimid  usw.

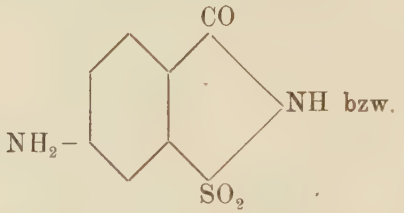
Von Sulfimiden hat nur die Saccharingruppe Interesse. Trotzdem das Saccharin eine so beträchtliche theoretisch und praktisch gleich große Wichtigkeit erlangt hat, ist die Zahl der bekannten Sulfimide eine geringe geblieben, und von vielen ist zudem der Geschmack nicht festgestellt worden. Untersucht man die Veränderungen,

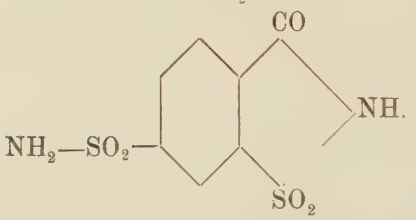
die der Geschmack des Saccharins durch substituierende Gruppen oder Umwandlungen des Moleküls erleidet, so findet man:

1. Der Ersatz des Wasserstoffs der Imidgruppe durch irgendwelche Radikale (Alkyle, Azyle usw.) führt zur Vernichtung des Geschmacks. Aethyl-, Benzyl-, Phenyl-, Azetyl-, Benzoylsaccharin usw. sind geschmacklos.

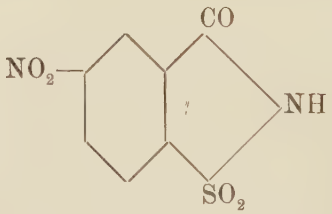
2. Jede Aufspaltung des Imidringes vernichtet den Süßgeschmack. Sulfamin-o-benzoesäure und Benzamid-o-sulfosäure sind nicht mehr süß.

3. Die Einführung von Gruppen in den Benzolkern modifiziert den Geschmack mehr oder weniger. Nur die NH_2- und $NH_2—SO_2$-Gruppe lassen ihn unverändert

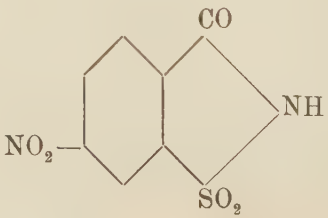




CH_3 führt ihn teilweise, NO_2 fast oder ganz in Bitter über. m-Nitrosaccharin



schmeckt bitter-süß, p-Nitrosaccharin

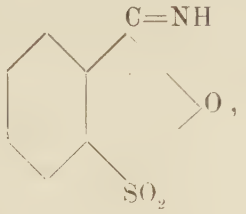


nur bitter. Die Halogene ergeben beim Eintritt in das Molekül folgende Geschmacksqualitäten, deren eingeführte Stärke durch Unterstreichen angedeutet werden soll:

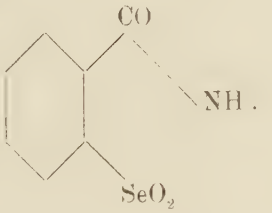
p-Fluorsaccharin: süß und bitter,
p-Chlorsaccharin: süß und bitter,
p-Bromsaccharin: süß und bitter,
p-Jodsaccharin: bitter.

Eine bestimmte Beziehung zwischen der Affinität des Halogens und der Geschmacksintensität des entsprechenden Saccharins scheint demnach nicht zu bestehen. Doch dürfte eine etwaige Funktion erst zutage treten, wenn man den Einfluß der Löslichkeit ausschaltet, indem man die leicht löslichen Natriumsalze vergleichend kostet, eventuell auch die alkoholischen Lösungen.

Geschmacklos ist auffallenderweise auch das p-Aethoxysaccharin, ferner das mit Saccharin isomere o-Sulfobenzimid



sowie das Selensaccharin



16. Nitrile.

Die Zyangruppe beeinflußt den Geschmack zweifellos in entscheidender Weise, doch ist das Beobachtungsmaterial nicht groß genug, um einwandfreie Schlüsse zu gestatten. Unter den aliphatischen Nitrilen überwiegt der bittere Geschmack: Zyan, Blausäure, α-Methylakrylsäurenitril $CH_2=C(CH_3)-CN$, Methylmalonitril, Adipinsäurenitril und Milchsäurenitril. Doch sind genügend süß schmeckende Verbindungen zu erwähnen: n-Kapronitril, β-Isopropylkaprylsäurenitril $(CH_3)_2CH-CH=CH-CN$, α- und β-Oxy-n-buttersäurenitril $C_2H_5-CH(OH)-CN$ bzw. $CH_3-CH(OH)-CH_2-CN$, Pro-

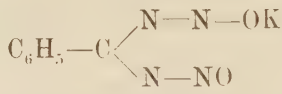
pionmilchsäurenitril $CH_3—CH(CN)—O—CO-C_2H_5$. Unter den aromatischen Nitrilen überwiegt durchaus der Süßgeschmack: m- und p-Tolunitril, Furfurnitril, o-Zyanbenzolsulfochlorid, m- und p-Zyanphenol, Anisonitril, Piperonylsäurenitril, m-Aminobenzonitril, m-Amino-p-tolunitril, 1-Zyan-3-amino-4-benzylalkohol. m- und p-Verbindungen scheinen im Gegensatz zu o-Verbindungen Süßgeschmack zu bevorzugen. Die Aminogruppe beeinträchtigt den Süßgeschmack nicht, wenn sie in das Molekül des p-Tolunitrils eintritt, während die Nitrogruppe ihre mehrfach erwähnte Fähigkeit, Bitterkeit zu erzeugen, nicht verleugnet (Nitro-m-oxybenzonitril: bitter-süß).

Das Kapitel enthält mehrfache Unstimmigkeiten, die noch der Aufklärung harren. So schmeckt Anisonitril süß, p-Aethoxybenzonitril dagegen bitter, Piperonylsäurenitril stark süß, während das so ähnliche Dimethylprotokatechusäurenitril ohne Geschmack ist.

17. Azo- und Azimidoverbindungen etc.

Aromatische Azoverbindungen schmecken bitter, p-Aminoazobenzolsulfosäure und 4-Nitro-2-diazophenol gleichzeitig süß.

Rein süß schmeckt das Kaliumsalz der Benzenyldioxytetrazotsäure

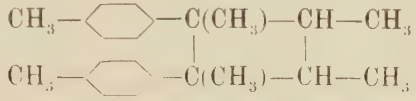


ferner Diazoaminomethan $CH_3—N=N—NH—CH_3$.

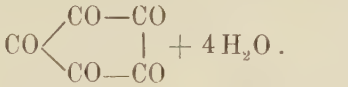
Oxy- und Aminoazimidoverbindungen schmecken süß, so o-, m- und p-Oxyphenylazimid $HO—C_6H_4—N_3$, m- und p-Diazobenzolimid $NH_2—C_6H_4—N_3$. Karbon- und Sulfonsäuren von Azimiden sind bitter (zugleich adstringierend oder sauer), so z. B. 5-Amino-3-azimidobenzoesäure, 3,5-Diazimidobenzoesäure, p-Azimidobenzolsulfosäure usw.

18. Vermischtes.

Die Versuchung, den Geschmack von Kohlenwasserstoffen festzustellen, liegt nicht nahe. Um so auffallender ist es, daß mindestens vier, vielleicht fünf von den wenigen geprüften Kohlenwasserstoffen süß schmecken. Diese Eigenschaft ist also vielleicht verbreiteter als eine Färbung in dieser Körperklasse. Propylen, Isoamylen, n-Oktylbenzol und Di-2,p-tolylbuten



schmecken süßlich. Unter den Aldehyden zeichnen sich Oenanthol, Isobutyrylformaldehyd $(CH_3)_2CH—CO—CHO$ und Zimtaldehyd durch Süßgeschmack aus. Unter Ketonen mit offener Kette findet sich nur Hexachlorazeton $CCl_3—CO—CCl_3$ als Süßstoff, während alle anderen bitter schmecken oder nur eine brennende Tastempfindung ausüben. Von Ketonen, deren CO-Gruppe in einem Ring enthalten ist, schmecken zwei süß: Isochinontetrahydrür $C_6H_8O_2 + {}^1/_2H_2O$ und Leukonsäure



Hydroaromatische Ketone rufen oft eine kühlende Empfindung hervor, so das 1,3-Dimethylzyklohexanon-5, Isophoron, 1-Methyl-3-isopropylzyklohexanon-5, s-Menthon, Kamphidon, Chinontetrahydrür. Karbylamine schmecken unerträglich bitter, so Methylisozyanid $CH_3—NC$, Isopropyl-, Isoamyl- und Phenylkarbylamin.

Wenn man bedenkt, wie groß die Schwierigkeiten sind, auf einem bislang kaum bearbeiteten Gebiet die Abhängigkeit der physiologischen Wirkung von der Konstitution klarzulegen, dann wird man zugeben müssen, daß das bisher Erreichte trotz mancher Unstimmigkeiten nicht gering ist, und dazu verlockt, die hier gewiesenen Wege weiterzuschreiten. Erfolge sind nur durch Vermehrung des Tatsachenmaterials zu erzielen. In erster Linie ist dazu nötig, daß sich die Chemiker der kleinen Mühe unterziehen, synthetisch gewonnene Substanzen auf den Geschmack hin zu prüfen. Ist er doch viel leichter festzustellen als Schmelzpunkt, Siedepunkt oder irgendeine andere physikalische Eigenschaft, deren Angabe jeder für selbstverständlich hält, oder als eine chemische Reaktion. In zweiter Linie sind systematische, zielbewußte Experimentalarbeiten erforderlich, wie sie auf dem analogen Gebiet der Riechstoffe mehrfach ergebnisreich ausgeführt worden sind. Einen nicht unwesentlichen Teil des Stoffes, der in diesem Aufsatz behandelt wurde, hat der Verfasser selbst gefunden, und jedem, der sich auf diesem Gebiete betätigen will, sind Erfolge sicher. Besonders interessant wäre es, den Geschmack stereoisomerer Verbindungen zu prüfen, so von Hydroxylverbindungen,

Aminosäuren, Aldoximen, Ammoniumbasen usw., und zwar nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Hinsicht. Wenn sich die Beobachter eine auch nur geringe Uebung im Schmecken aneignen, resp. gewisse Vorsichtsmaßregeln beim Kosten beobachten, dann können sie auch leicht Geschmacks- und Tastempfindungen auseinanderhalten lernen und ihren Angaben dadurch erhöhte Sicherheit verleihen [1]).

Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß der Geschmack einer Verbindung den praktisch arbeitenden Chemiker auf ihre Konstitution hinzuweisen vermag [2]). Mittels des Geschmacks kann man Verunreinigungen in einer so geringen Menge nachweisen, wie es durch chemische Reaktionen nimmermehr möglich ist, kann man das Ende einer Reaktion konstatieren, Nebenprodukte auffinden und sonst ähnliche Substanzen mühelos unterscheiden.

[1]) Cohn, l. c. S. 36.
[2]) Cohn, l. c. S. 55.

Von demselben Herrn Verfasser sind früher erschienen:

Die Pyrazolfarbstoffe. VI u. 176 S. Lex. 8°. 1910. Ferdinand Enke, Stuttgart.

Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate. 443 Seiten. gr. 8°. 1897. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Die Riechstoffe. VIII u. 219 S. gr. 8°. 1904. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Die organischen Geschmacksstoffe. XI u. 936 S. gr. 8°. 1914. Franz Siemenroth, Berlin.

Englands Handelskrieg und die chemische Industrie.

Von

Prof. Dr. **A. Hesse**-Berlin und Prof. Dr. **H. Grossmann**-Berlin.

Einführung.

Der Kampf, den England seit vier Jahrzehnten gegen die ihm immer unbequemer werdende deutsche Industrie führt, ist eine fortgesetzte Reihe von Versuchen mit untauglichen Mitteln. Erinnert man sich des Mißerfolges der Merchandise-Mark-Acts vom Jahre 1877 (besser bekannt unter dem Namen „Made in Germany-Gesetz"), der dazu führte, daß die verpönten deutschen Waren gerade durch dieses Stigma als das beste im Markte hervorgehoben wurden, so hätte man erwarten sollen, daß weitere Versuche mit besseren Mitteln angestellt werden würden. Das kann man nun von dem zweiten Stadium dieses Kampfes, der sich ganz besonders gegen die chemische Industrie wandte, nicht sagen. Infolge einer von der Handelskammer in Manchester[1]) geführten Agitation wurde im Jahre 1907 das Patent- und Design-Gesetz erlassen, welches die deutschen Inhaber englischer Patente zur Ausübung ihrer Verfahren in England zwingen sollte. Über den Erfolg dieses Gesetzes kann man sich jeden Urteils enthalten; man braucht nur auf eine am 1. April 1914 in London stattgefundene Besprechung im Imperial Industries Club of Great Britain hinzuweisen, bei welcher von den bedeutendsten Fachleuten dieses Gesetz nach sechsjährigem Bestehen in Grund und Boden verurteilt worden ist, selbst von leitenden Parlamentariern und Ministern, die zu den Vätern dieses Gesetzes gehört haben[2]).

[1]) In der Nähe von Manchester befindet sich die Fabrik des bekannten chemischen Großindustriellen Ivan Lewinstein.

[2]) Ein ausführlicher Bericht über diese einige Monate vor der Kriegserklärung abgehaltene Sitzung, der es auch wohl verdiente, weiteren Kreisen bekannt gemacht zu werden, findet sich in dem Aprilheft 1915 des „Journal of Industrial and Engineering Chemistry". Interessant ist, daß in dieser Sitzung von mehreren Seiten bereits darauf hingewiesen wurde, daß in einem Kriegsfalle England sehr wesentlich von der deutschen chemischen Industrie abhängig sei.

Der Weltkrieg ist der dritte Versuch Englands, Deutschlands Industrie niederzuringen. Wird auch dieses stärkste Mittel sich als untauglich erweisen? Enthalten wir uns jedes voreiligen Urteils, aber darauf darf man wohl hinweisen, daß unverhüllter nie die klare Absicht Englands zutage getreten ist. Fast noch mehr als die politischen Dokumente, die in deutsche Hände gefallen sind, beweisen die in den wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Zeitschriften Englands veröffentlichten Aufsätze, daß zweifellos der Neid auf die glänzende Entfaltung der deutschen Industrie und die Erkenntnis der Unmöglichkeit durch eigene Arbeit dem Konkurrenten gleichzukommen die wesentlichen Ursachen zu Englands Handelskrieg gewesen sind. Die bisherigen Ergebnisse des Krieges sprechen dafür, daß Englands Volkswirtschaft und Handel ganz ungeheuere Verluste erlitten haben und noch weiter erleiden werden[1]).

Was die industriellen Kreise erhofft haben und welche infamen Mittel angewandt werden sollten, um mit einem Schlage die deutsche Industrie zu vernichten, das geht aus den ebenso naiven wie selbst für einen Engländer unglaublich anmaßenden Ratschlägen hervor, die ein Anonymus in der bedeutenden technischen Zeitschrift Engineer (S. 157) den „siegreichen" englischen Heeren für ihren Einmarsch in die Industriegegend des Rheinlandes und Westfalens erteilt.

Alsbald nachdem uns die ersten derartigen Veröffentlichungen in der ausländischen Literatur zu Gesicht kamen, war uns die Notwendigkeit klar geworden, diese „Dokumente zu Englands Handelskrieg" der deutschen chemischen Industrie zur Kenntnis zu bringen, zumal unter den gegenwärtigen Umständen die Originale nur wenigen zugänglich sind. Wir haben dies zunächst in der Form ausgeführt, daß wir unter diesem Titel als Beilage zu der Zeitschrift „Die chemische Industrie" einen Teil dieser Dokumente in wörtlicher Übersetzung veröffentlicht haben.

so z. B. wurde dort besonders auf die Abhängigkeit Englands von der deutschen Glasindustrie verwiesen, der es zu danken sei, daß die Schaugläser von englischen Unterseebooten aus Deutschland stammten und nur von dort geliefert werden könnten. Vgl. auch die Ausführungen von B. C. Hesse (S. 375) über dieses Gesetz und die darüber von verschiedenen englischen Chemikern während des Krieges gemachten Darlegungen.

[1]) Sachkundigen scheint auch in England jetzt die Erkenntnis zu kommen, daß der Krieg sich ebenfalls als untaugliches Mittel erweisen wird. Es sei auf eine kürzlich in der englischen Zeitschrift „Economist" erschienene, in der Handelszeitung Nr. 382 des Berliner Tageblatts vom 29. Juli 1915 mitgeteilte Zuschrift hingewiesen, in der dargelegt wird, daß die Blockadepolitik Englands nicht die beabsichtigte Aushungerung, sondern in gewissem Sinne eine wirtschaftliche Stärkung Deutschlands, für England aber einen großen wirtschaftlichen Druck herbeigeführt habe.

Zahlreiche Zuschriften und öffentliche Zustimmungen[1]) zu unseren Veröffentlichungen haben uns bewiesen, daß wir mit unseren Mitteilungen einem wirklichen Bedürfnis entgegengekommen sind, haben uns aber auch vor Augen geführt, daß die Dokumente einem größeren Leserkreis zugänglich gemacht werden möchten. Wir erfüllen diesen Wunsch hiermit unter Hinzufügung wichtiger Mitteilungen, die uns inzwischen bekannt geworden sind[2]).

In keinem Lande der Welt werden zurzeit chemische Fragen sowohl in der Fachpresse wie in der breitesten Öffentlichkeit eifriger diskutiert als in England. Dem äußeren Anschein nach ist also in diesem Lande ein noch größeres allgemeines Interesse für Probleme der chemischen Industrie vorhanden als in Deutschland, obwohl dessen chemische Industrie nach Umfang, Bedeutung und vor allem in bezug auf den Außenhandel in Produkten der organisch-chemischen Industriezweige die englische chemische Industrie weit übertrifft.

Wer diese Sachlage von Grund aus verstehen will, muß aber nicht nur die Kriegsmonate der Jahre 1914/1915 in Betracht ziehen, sondern auch etwas weiter zurückliegende Zeiten betrachten, wo immerhin, trotz der seit Jahren gegen Deutschland gerichteten Volksstimmung, bei den aufgeklärten Geistern, an denen ja England niemals Mangel gelitten hat, auch eine ruhigere Auffassung geherrscht hat, die auch dem schärfsten Gegner auf wirtschaftlichem Gebiet Gerechtigkeit widerfahren ließ. Jedenfalls weist die chemische und ökonomische Literatur Englands im ganzen wohl eine schärfere Selbstkritik der eigenen Leistungen auf, als die politische. Insbesondere sei hier auch auf die zahlreichen Ansprachen der Präsidenten der Society of Chemical Industry hingewiesen, die dem englischen Chemiker und noch mehr den Industriellen zu wiederholten Malen ein Spiegelbild ihrer häufig so überaus rückständigen Sinnesart vorgeführt haben[3]), da diese Geistesanlage in erster Linie es bewirkt habe, daß die weit rührigeren, wissenschaftlich, technisch und kaufmännisch weit unternehmungslustigeren chemischen Industriellen Deutschlands die noch vor 50 Jahren kaum mögliche Aufgabe durchführen konnten, die englische Industrie nicht nur vom deutschen Markt zurückzudrängen, sondern sie auch auf dem Weltmarkt von ihrer ehemals beherrschenden Stellung zu vertreiben. Es ist das um so beachtenswerter,

[1]) Vgl. z. B. Zeitschr. f. angew. Chemie 28, I. 309; III. 305 (1915).

[2]) Eine Reihe von anderen Veröffentlichungen, die wörtlich wiederzugeben nicht für nötig erachtet wurde, ist in den folgenden einführenden Darlegungen auszugsweise mitgeteilt worden.

[3]) Vgl. ferner den Vortrag von M e l d o l a am 13. Mai 1886 vor der Royal Society of Arts; Vortrag G r e e n vor der British Association 1901 u. a. m.

als eine ganze Reihe von Industriezweigen zuerst ihre Ausbildung in England gefunden haben, was man in Deutschland in der Wissenschaft und in der Technik auch niemals vergessen wird; aber daraus folgt noch keineswegs die Berechtigung jener zurzeit anscheinend sehr weit verbreiteten Anschauung, daß die Deutschen im wesentlichen nur eine Nation von „Nachahmern" seien. Das oft zitierte Beispiel der Teerfarbenindustrie und seine Geschichte zeigt wohl am deutlichsten, welchen Einfluß gerade die obengenannten Eigenschaften bei den leitenden Persönlichkeiten ausgeübt haben, und gerade diese Geschichte zeigt auch, wenn man nicht den Tatsachen Gewalt antun will, die innere Hohlheit einer solchen Anschuldigung.

Man hat in den letzten Monaten nicht mit Unrecht darauf hingewiesen, daß gerade die mangelnde Kenntnis der leitenden Kreise und die allem Nichtenglischen stets abgeneigte Volksstimmung als eine der maßgebenden inneren Ursachen des Weltkrieges anzusehen sei. Dabei kann man aber gar nicht sagen, daß es an verständigen Persönlichkeiten in England gefehlt habe, die sich ernsthaft bemüht haben, tiefer in das Wesen und Verständnis der deutschen Entwicklung einzudringen.

Mit diesem Studium kann es aber tatsächlich, ohne den einzelnen verdienstvollen englischen Autoren irgendwie nahetreten zu wollen, nicht allzu schnell vorwärtsgegangen sein, denn noch in der Aprilnummer der British Review 1914 wird in einem Aufsatze von T. Good, „Industrial Germany" folgendes bemerkt: „Jeder Engländer wird bereitwilligst zugeben, daß Deutschlands Fortschritte gewaltig genannt werden müssen, aber wenige haben eine Ahnung davon, welche Schwierigkeiten dieses Land überwinden muß e, das mit widrigen natürlichen und wirtschaftlichen Bedingungen stets zu kämpfen hatte, um trotzdem eine solche Stellung als Nation einzunehmen. Noch weniger aber wissen wir von dem überaus schnellen Entwicklungsgange, in welchem die Deutschen uns im Handel, selbst auf denjenigen Gebieten haben schlagen können, wo wir durch unsere Hilfsmittel, unsere Stellung, unsere Art und unsere Bedürfnisse eigentlich den ersten Platz einnehmen müßten. Deutschlands Aufstieg müsse eigentlich bei einem patriotischen Engländer ein Gefühl der Beschämung verursachen. Leider wissen noch wenige Genaueres über die Art und Weise und den Umfang dieser Veränderungen auf dem Weltmarkt."

Es ließe sich noch eine ganze Anzahl von ähnlichen Aussprüchen einsichtiger Engländer anführen, die auf einen ähnlichen Ton gestimmt sind. Ernst Schultze hat kürzlich in einem Aufsatz über „Die technische Rückständigkeit Englands"[1]) eine Reihe derartiger Ausfüh-

[1]) Prometheus 1914, 26. Jahrgang, Nr. 5/6, S. 65—67 und 81—84.

rungen von Engländern wiedergegeben, die insgesamt erkennen lassen, welche Befürchtungen man in England seit Jahren gegenüber dem wirtschaftlich energischer arbeitenden Deutschland gehegt hat. Noch im Jahre 1913 hat Thomas Barkley, Mitglied des Instituts für Internationales Recht in Walworth, eine Rede über die Eindrücke gehalten, die er in Deutschland über den Stand der deutschen Industrie gegenüber der englischen erhielt. Er betont darin, daß England weder die deutsche Armee noch die deutsche Flotte zu fürchten habe, wohl aber die außerordentliche industrielle Tüchtigkeit, und er warnt gegenüber der vollkommenen Gleichgültigkeit vieler Engländer in bezug auf die industrielle und technische Erziehung ihrer Kinder, die er geradezu als ein nationales Unglück bezeichnet. „Wir sind auf dem besten Wege, von den Deutschen auf jedem Gebiet geschlagen zu werden," ruft er emphatisch aus.

Diese Äußerungen klingen ganz anders, als die neuerdings beliebten „patriotischen" Reden von englischen Chemikern und Journalisten, die sich nicht genug darin tun können, deutsche Wissenschaft und deutsche Technik in der Meinung ihrer Landsleute herabzusetzen. Wenn es in der Zeitschrift „Engineering"[1]) heißt, daß die Leistungen der deutschen Wissenschaften wahrscheinlich quantitativ die jedes anderen Landes überwögen, während deren durchschnittliche Qualität keineswegs besonders hoch sei, und daß die deutschen wissenschaftlichen Leistungen in der Hauptsache die eines Schmarotzertums an der Gedankenarbeit anderer Länder seien; wenn Herr Herbert Lewinstein[2]) aus Manchester erklärt, daß die angemaßte Überlegenheit Deutschlands auf dem Gebiet der Technik und der wissenschaftlichen Erkenntnis der Hauptsache nach als eine „Mythe" zu bezeichnen sei; wenn endlich im Januar 1914 H. H. Armstrong gesagt hat, daß man zehn Deutsche brauche, um das Werk von zwei Engländern zu tun, daß es völliger Unsinn und Spiegelfechterei sei, von der Überlegenheit der Deutschen auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Arbeiten zu sprechen, und daß Deutschland kein Land wäre, in welchem Originalität und Individualität entwickelt wäre, so sei auf die unten ausführlich wiedergegebenen, ganz anders lautenden Vorträge englischer Chemiker über den geradezu kläglichen Standpunkt der englischen chemischen Industrie verwiesen. Hier wollen wir nur die der Redaktion der „Chemiker-Zeitung" im Anfang des Jahres 1914 von einem vernünftiger denkenden Engländer zugegangenen Ausführungen wiedergeben. „Es ist natürlich ganz und gar

[1]) 1914, Nummer vom 16. Oktober, S. 472—480, zitiert nach „Stahl und Eisen" in der Nummer vom 29. Oktober 1914, S. 1676.

[2]) Chem. Trade Journ. vom 7. November 1914, S. 392.

verfehlt, aus vereinzelten Fällen die Überlegenheit der Engländer oder Deutschen ableiten zu wollen; sowohl in Deutschland als auch hierzulande gibt es gute und schlechte Chemiker. Sicher aber ist, daß im allgemeinen wissenschaftliche Betätigung dem jungen Engländer weniger liegt, weil ihm eben die hierzu erforderliche Geduld und Ausdauer mangelt. Richtig ist ferner, daß der englische Lehrplan (soweit man von einem Plan überhaupt sprechen kann) im Vergleich mit dem deutschen und österreichischen sehr schlecht abschneidet. Die Hauptursache aber, weshalb die chemische Industrie in England ganz ohne Zweifel im Rückstand ist, liegt darin, daß in der Mehrzahl der Fälle technische Betriebe nicht von Technikern geleitet werden, sondern von Leuten, deren Laufbahn beim Officeboy begann. Nur in den seltensten Fällen wird die Tätigkeit des akademischen Chemikers und Wissenschaftlers richtig eingeschätzt. Die Behauptung, daß der englische Betriebschemiker durchschnittlich mehr leiste als der deutsche, hängt ebenso in der Luft, wie gar manche andere Theorie Professor Armstrongs. Die Mehrzahl der sogenannten Chemiker, die sich in England der Fabrikpraxis zuwenden, sind überhaupt nur Chemikanten und Chemikoide. Technologen im kontinentalen Sinne werden hier nicht herangebildet, und gibt es daher nicht."

Alle diese Zustände hat ganz kürzlich F. R. Illingworth in einem sehr lesenswerten Buche „The Cooporation of science and industry", Charles Griffin, London 1914, behandelt. Man weiß nicht, ob der scharfe Kritiker der englischen Industrie, der auf S. 15 dieses Buches sagt: „daß in England gegenwärtig (1914) das Zusammenarbeiten der Industrie und der wissenschaftlichen Chemiker ein unregelmäßiges und unsicheres genannt werden müsse", in England viel Gegenliebe gefunden hat. Sein Weckruf „Wake up England", ein Plädoyer für die engeren Beziehungen der Industrie und der angewandten Wissenschaft, zeichnete sich in der Tat durch eine besonders rühmenswerte Unparteilichkeit aus. Die Schrift wurde verfaßt, weil der Verfasser fühlte, daß England in der angewandten Chemie rückständig sei, und andere Länder, welche den Wert des wissenschaftlichen Chemikers in der Industrie nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch erkannt haben, die englische Industrie überflügelt haben, und geradezu prophetisch scheint sein Ausspruch, der auf englisch wiedergegeben sei: „The future great Powers will not be those who possess the largest Navies and armies, but those who possess the greatest number of trained intellects. No doubt in the past we turned to commerce and became the pioneers therein, because we were the first nation, to outgrow the resources of our country and to require food supplies

from elsewhere. As a nation we must employ science for our own benefit to strengthen our present industry and build up new ones. Upon our manufacturies depends our prosperity. Upon them depends whether or not, we utilize this mighty weapon of Applied Science to its full extent. We can train chemists equal of those of any other nation. We are not doing this as we should, for Science and Industry are not working in full sympathy."

Die deutschen Chemiker haben diesen Ausführungen nichts hinzuzufügen. Auch sie wissen, daß England stets eine große Anzahl von tüchtigen Chemikern hervorgebracht hat, die nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch in der Technik Großes geleistet und Anregungen gegeben haben, die sowohl der englischen Industrie wie auch der ganzen Kulturwelt zugute gekommen sind.

Erfreulicherweise scheint man aber auch während der Kriegszeit in einzelnen chemischen Kreisen Englands mit einer unrühmlichen Ausnahme[1]) nicht in den allgemeinen Ton der Tagespresse gegenüber der deutschen Wissenschaft und Industrie einzustimmen, wie gerade die unten abgedruckten Dokumente[2]) zeigen.

Es ist verständlich, daß unter diesen Umständen und infolge der vielfachen Unbequemlichkeiten, welche das Aufhören jeglichen Verkehrs zwischen England und Deutschland seit August 1914 in der chemischen Industrie Englands und den Verbrauchern von Chemikalien bereitet hat, sogar in dem Lande der „politischen Freiheit" der Ruf nach Staatshilfe erschallt ist, und daß angesichts gewisser Notlagen auch die prinzipienstarken Freihändler ein tatkräftiges Eingreifen der Regierung verlangten.

Wie sehen bisher aber nun die „Taten" der englischen Regierung und der englischen Industrie aus? — Der Board of Trade, das englische Handelsministerium, hat sich bemüht, die Interessenten zu sammeln, um der Regierung Vorschläge zu machen, die bisher dem Interesse der Gesetzgebung, soweit es sich um Regelung der Produktion handelt, meist wohl ferngelegen haben dürften. Es ist das eine in den meisten Ländern zu beobachtende Tatsache, daß die im allgemeinen nur juristisch und nationalökonomisch vorgebildeten Beamten gerade den schwierigen Problemen der so außerordentlich vielseitigen chemischen Industrie gegenüber versagen. Jetzt beginnt man aber in vielen Ländern einzusehen, daß die sträfliche Vernachlässigung der verschiedenen Anwendungsgebiete der

[1]) Vgl. Ramsay, S. 207 und 211.

[2]) Es sei insbesondere auf die Ausführungen von Ormandy (S. 214), P. Frankland (S. 277) u. a. m. hingewiesen.

Chemie durch die Beamtenschaft zu mancherlei Mißständen Veranlassung geben muß, und beeilt sich nun, jahre- und jahrzehntelang Versäumtes nachzuholen. Es wäre falsch, wenn man die Verhältnisse in Deutschland auf diesem Gebiet schlechtweg als ideal bezeichnen würde, aber andererseits darf doch nicht vergessen werden, daß in Deutschland in den verschiedenen Ministerien und Verwaltungsbehörden auch Männer vorhanden sind, die nicht nur theoretisches Wohlwollen, sondern auf gründlicher Kenntnis beruhendes Verständnis für die Bedürfnisse der chemischen Industrie besitzen, und daß insbesondere neuerdings in den Vorlesungen der „Vereinigung für staatswissenschaftliche Fortbildung", deren segensreiche Wirksamkeit immer mehr Anerkennung findet, zu bemerken ist, wie das Interesse der Beamten an chemischen Fragen zugenommen hat. Daß gerade jetzt eine große Zahl unserer Chemiker in Deutschland sich der Regierung zur Lösung der verschiedenen Probleme, welche die letzten Monate gebracht haben, zur Verfügung gestellt haben und tatkräftig an der Lösung der wichtigen Aufgaben unserer Zeit mitarbeiten, sei noch besonders hervorgehoben. Es sei gestattet, an diese Tatsache die Hoffnung anzuknüpfen, daß auch in Zukunft noch mehr als früher die Bedeutung der chemischen Arbeit in den maßgebenden Kreisen und im Schulunterricht, der Grundlage unserer industriellen Machtstellung, anerkannt werde.

In England hat der Board of Trade eine Reihe von Organisationen ins Leben gerufen, unter denen an erster Stelle das Committee of Chemical Products zu nennen ist. Es steht unter dem Vorsitz des ehemaligen begeisterten Deutschenfreundes Viscount Haldane und hat die Aufgabe, die besten Mittel zur Beschaffung von Chemikalien anzugeben, besonders von solchen Produkten, die bisher von feindlichen Ländern geliefert wurden. Unter den Mitgliedern des Komitees befinden sich die auch in Deutschland zum Teil gut bekannten Namen eines Beilby, Dobbie, Howard, Ivan Lewinstein, Meldola, Max Muspratt, Milton-Sharp, J. Tedder, Turner, Tyrer, Anderson. Als Sekretär des Komitees fungiert Gossling.

Dem gleichen Zweck dient auch das gemischte Komitee des Institute of Chemistry und der Society of public Analysts, das vor allem untersuchen soll, wie man weiterhin die notwendigen Laboratorienreagenzien beschaffen kann, und wie ein ausreichender Vorrat an Glasapparaten[1]) auch während des Krieges erhalten werden kann. In dem ersten Komitee befinden sich der Präsident des Institute of Chemistry

[1]) Vgl. die weiteren Darlegungen auf S. 318—328.

Prof. R. Meldola, der Präsident der Society of public Analysts, Prof. Chapman, ferner Gordon Salomon, Edward Hinks, Prof. Crossley, Dyer, Forster, Hewitt, Hill, Howard, Jowett, Sir William Tilden, White, Richards, R. Lessing und Pilcher. In dem zweiten sollen außer R. Meldola Chapman, Salomon, Hinks, Prof. Baker, Bevan, Dyer, Otto Hehner, Mellor, Sir Bowerton Redwood, W. Thompson, Sir William Tilden, Voelcker, Ellis Richards, R. Lessing und D. Pilcher tätig sein. Leider befinden sich in diesem Komitee auch einige ehemalige deutsche Chemiker, die es nicht verschmähen, in einer solchen Zeit die sicherlich besonders gebotene Zurückhaltung aufzugeben.

Die Society of Chemical Industry hat ebenfalls ein Komitee ernannt[1]), in dem die Herren Messel, Hodgekinson, Keane, Howard und Tyrer sitzen, und endlich hat auch die Londoner Handelskammer ein Komitee gewählt, welches sich vor allem mehr mit handelspolitischen Fragen beschäftigen soll. Aber auch die übrigen Handelskammern des Landes und die gemischten Vertretungen, die zur Förderung des englischen Außenhandels nach verschiedenen Ländern gegründet worden sind, haben in den letzten Monaten eine eifrige literarische Tätigkeit entfaltet und ein großes statistisches Material zusammengetragen, das einer späteren eingehenden Bearbeitung in künftigen ruhigen Zeiten wohl wert erscheint. In den ersten Oktobertagen hat der Intelligence Branch des Board of Trade ein reiches statistisches Material zusammengetragen[2]), das einen Vergleich des Außenhandels Englands in verschiedenen Produkten mit der Ausfuhr Deutschlands und Österreichs enthält. Da die Angaben über den deutschen Außenhandel sich zum Teil bloß auf das Jahr 1912 erstrecken und angesichts der Unterbrechung der Handelsbeziehungen nur historischen Wert beanspruchen können, so kann auf eine eingehende Wiedergabe der statistischen Zahlen — so interessant diese auch an sich sind — hier verzichtet werden.

Dagegen scheint es zur Beurteilung des bedeutenden Handelsverkehrs zwischen Deutschland und England notwendig, die Entwicklung des deutschen Außenhandels mit Chemikalien in den letzten Jahren nach den Ziffern der deutschen Reichsstatistik wiederzugeben und diesen Zahlen die Ein- und Ausfuhrziffern Deutschlands gegenüberzustellen (vgl. Tabellen auf S. 110 u. 111).

---

[1]) Vgl. S. 198.

[2]) Vgl. Chem. Trade Journ. 1914, Nummer vom 3., 10. und 17. Oktober.

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von chemischen und

	1907
	Einfuhr
A. Chemische Grundstoffe, Säuren, Salze usw.	187 640
B. Farben und Farbwaren	19 344
C. Firnisse, Lacke, Kitte	3 837
D. Äther, Alkohol, ätherische Öle usw.	40 247
E. Künstliche Düngemittel	20 177
F. Sprengstoffe usw.	1 761
G. Chemische und pharmazeutische Erzeugnisse n. g.	27 689
Gesamteinfuhr	300 695
	Ausfuhr
A. Chemische Grundstoffe, Säuren, Salze usw.	196 501
B. Farben und Farbwaren	236 538
C. Firnisse, Lacke, Kitte	4 112
D. Äther, Alkohol, ätherische Öle usw.	22 733
E. Künstliche Düngemittel	26 509
F. Sprengstoffe usw.	32 791
G. Chemische und pharmazeutische Erzeugnisse n. g.	52 593
Gesamtausfuhr	571 847
	Deutschlands Einfuhr aus
Gesamteinfuhr (ohne Edelmetalle)	977,3
davon Erzeugnisse der Land- und Forstwirtschaft usw.	143,3
bleiben für alle übrigen Erzeugnisse	834,0
davon	
Mineralische und fossile Rohstoffe	236,3
Spinnstoffe und Waren daraus	351,6
Unedle Metalle und Waren daraus	113,2
Maschinen, elektrotechnische Erzeugnisse usw.	52,0
Leder und Lederwaren	26,9
Chemische und pharmazeutische Erzeugnisse, Farben und Farbwaren	21,8
In der letzten Gruppe waren vertreten:	
Chemische Grundstoffe, Säuren, Salze usw.	9,6
Farben und Farbwaren	1,9
Äther, Alkohole, Parfümerien, kosmetische Mittel	2,0
Chemische und pharmazeutische Erzeugnisse n. g.	6,4
	Deutschlands Ausfuhr nach
Gesamtausfuhr (ohne Edelmetalle)	1060,4
davon Erzeugnisse der Land- und Forstwirtschaft usw.	261,2
bleiben für alle übrigen Erzeugnisse	799,2
davon	
Spinnstoffe und Waren daraus	280,3
Unedle Metalle und Waren daraus	144,5
Chemische und pharmazeutische Erzeugnisse, Farben und Farbwaren	79,2
Leder und Lederwaren	49,0
Maschinen, elektrotechnische Erzeugnisse, Fahrzeuge	54,7
In der Gruppe „Chemische und pharmazeutische Erzeugnisse usw." sind enthalten:	
Chemische Grundstoffe, Säuren, Salze usw.	27,8
Farben und Farbwaren	41,6
Äther, Alkohole, Parfümerien, kosmetische Mittel	2,9
Sprengstoffe, Schießbedarf und Zündwaren	1,3
Chemische und pharmazeutische Erzeugnisse n. g.	5,0

pharmazeutischen Erzeugnissen, Farben und Farbwaren.

1908	1909	1910	1911	1912	1913
(in 1000 M.):					
194 246	187 518	203 628	209 773	237 351	278 187
17 873	17 464	19 515	20 296	20 830	21 010
3 216	3 474	3 874	3 430	3 915	3 999
39 008	39 513	50 814	48 305	56 698	56 987
20 349	24 478	27 289	28 746	26 348	30 748
1 515	6 827	1 441	1 423	1 355	1 481
25 825	25 863	27 589	34 128	38 672	37 973
302 032	305 137	334 150	346 101	385 169	430 385
(in 1000 M.):					
199 966	225 367	266 197	309 648	301 471	377 087
213 934	231 320	248 073	250 551	277 206	298 044
4 487	5 347	5 775	6 521	6 971	7 357
20 423	21 764	24 368	30 934	33 851	44 405
25 140	26 891	32 637	41 947	50 704	54 212
25 818	39 654	43 449	38 007	64 539	74 053
56 233	61 880	69 991	77 991	86 625	101 256
546 001	612 223	690 490	755 603	821 367	956 414
Großbritannien (in Mill. M.):					
679,4	723,2	766,6	808,8	842,6	875,9
112,0	117,4	132,0	136,2	148,9	154,3
585,4	605,8	634,6	672,6	693,7	721,6
162,7	157,5	150,3	172,5	184,4	193,4
255,5	284,4	307,7	298,8	299,9	308,2
59,1	49,7	58,0	60,4	65,9	64,9
32,2	27,8	26,2	34,5	30,5	46,5
24,7	26,2	31,8	33,5	33,5	36,6
22,3	25,9	19,7	21,4	24,7	24,0
12,8	15,8	8,7	7,9	10,1	11,0
1,8	1,8	2,1	2,2	2,2	2,2
2,5	2,5	3,2	3,2	4,7	3,2
3,2	3,6	3,3	5,7	5,9	5,8
Großbritannien (in Mill. M.):					
997,5	1015,0	1102,0	1139,7	1161,1	1438,2
252,1	269,7	274,5	270,8	215,6	365,7
745,4	745,3	827,5	868,9	945,5	1072,5
243,9	229,3	242,4	254,5	266,4	288,7
129,0	142,4	179,7	195,7	217,7	273,6
69,3	75,6	86,2	92,3	99,7	111,2
67,5	67,6	69,2	66,6	89,5	87,5
53,7	53,5	65,3	64,8	58,8	68,8
24,2	26,4	29,3	32,6	33,6	44,8
35,7	36,6	43,0	41,8	45,6	44,2
2,3	2,2	3,6	3,8	4,6	5,3
1,3	1,7	1,4	1,7	1,6	2,1
5,2	7,8	7,8	11,2	13,4	14,5

Man erkennt aus diesen Zahlen unschwer, daß der Krieg notwendigerweise den Handelsverbindungen beider Länder schwere Wunden schlagen mußte, denn Deutschlands Verlust ist, wie der „Economist" bereits im August 1914 sehr richtig bemerkte, nicht Englands Gewinn, wie es die Chauvinistenpresse dem Volke einzureden versuchte, sondern auch Englands Verlust. In ruhigeren Zeiten wird die Berechtigung dieses Satzes hoffentlich auch in England allgemein anerkannt werden.

Eine besondere Stellung nimmt aber in der öffentlichen Diskussion die

Farbenindustrie

ein, jenes Gebiet, auf dem sich die deutsche Überlegenheit am deutlichsten erwiesen hat. Kaum ein Gebiet der chemischen Industrie ist so häufig Gegenstand eindrucksvoller Schilderungen gewesen wie die Teerfarbenindustrie, deren wunderbare Erfolge seit wenig mehr als einem Jahrhundert in der Tat aber auch danach angetan erscheinen, das allgemeine Interesse nicht nur der technischen Chemiker, sondern auch der Volkswirtschaftler dauernd zu fesseln[1]). Fast ebenso häufig wie die begeisterten Hymnen deutscher Forscher auf die Triumphe dieser Industrie und ihre so überaus erfreulichen wirtschaftlichen Ergebnisse sind dagegen aus anderen Ländern lebhafte Klagen erhoben worden, da man es vielfach im Auslande nur schwer hat verwinden können, daß deutscher Erfindungsgeist und deutsche Unternehmungslust im Verein mit der wachsenden Beherrschung kaufmännisch geschickt eroberter Absatzgebiete mit der Zeit ein allein auf Arbeit und Intelligenz beruhendes tatsächliches Monopol hat behaupten können.

Die Herrschaft der deutschen Farbenindustrie auf dem Weltmarkt erfreut sich in weiteren Kreisen der chemischen Industriellen Frankreichs, Englands und auch Amerikas nur geringer Sympathie, was zu verstehen ist, da durch das Übergewicht der deutschen Farbenindustrie ein steter Druck auf die in den einzelnen Ländern bestehenden Fabriken, welche sich mit der Herstellung von Teerfarben beschäftigen, ausgeübt worden ist. Allerdings kann man nicht sagen, daß das Übergewicht der deutschen Farbenindustrie zu allen Zeiten auf so scharfen Widerspruch gestoßen ist. In früheren Zeiten hat man in anderen Ländern erheblich ruhiger über

[1]) Eine beachtenswerte volkswirtschaftlich-technische Schilderung hat erst vor kurzem Dr. F. Redlich in seiner Berliner Inaugural-Dissertation „Die volkswirtschaftliche Bedeutung der deutschen Teerfarbenindustrie", die auch in Buchform (1914 bei Duncker und Humblot) erschienen ist, gegeben.

diese Abhängigkeit vom deutschen Markt gedacht[1]). Es seien zum Beweise hierfür zwei interessante Beispiele angeführt, die einer französischen und einer englischen Schrift entnommen und nur wenige Monate vor dem Kriege erschienen sind. Victor Cambon hat in einer bemerkenswerten, auch in deutscher Übersetzung vorliegenden Schrift: „Frankreich bei der Arbeit, Bilder aus dem französischen Wirtschaftsleben".[2]) im Anschluß an eine sehr objektive Schilderung der Lyoner Seidenindustrie, auch über die Herstellung künstlicher Farbstoffe einige Ausführungen gemacht, die hier wiedergegeben seien. Er geht von der Tatsache aus, daß diese Industrie, die ihrem Ursprung nach wesentlich französisch ist und zuerst von einem Lyoner Hause, den Gebr. Renard, aufgenommen wurde, nicht lange in Frankreich heimisch geblieben sei. (Diese Anschauung ist natürlich völlig unhistorisch, da sie die Verdienste der englischen und deutschen Chemiker um die Farbenindustrie einfach übergeht.) Obwohl in Frankreich geboren, fand die Industrie nach Cambon in Deutschland für ihre Entwicklung günstigere Bedingungen, so daß sie dorthin auswanderte. Man hat oft gesagt, die Franzosen entdecken das Neue, und das Ausland nützt die Entdeckung aus. „Dieser Ausspruch ist nur zu wahr, aber in dem hier vorliegenden Falle haben wir wenigstens eine Entschuldigung. Versetzt man sich in jene Zeit zurück, in der Verguin das Fuchsin herstellte, so muß man bekennen, daß damals das Studium der Chemie sehr im argen lag. Von den Universitäten abgesehen, die für industriell verwertbare Forschungen nicht das mindeste übrig hatten — vielfach auch jetzt noch nichts übrig haben —, waren überhaupt keine chemischen Laboratorien vorhanden. Von einer angewandten Chemie war damals noch kaum die Rede, da weder der Staat noch die Gemeinden oder sonst ein gemeinnützliches Institut industrielle Chemiker heranbildeten. Die wenigen Persönlichkeiten, die sich aus eigenem Interesse und aus eigener Kraft zu tüchtigen Chemikern gemacht hatten, besaßen weder die Zeit noch die Mittel, sich so langwierigen, peinlichen und zeitraubenden Untersuchungen hinzugeben, wie sie die Erforschung der farbigen Abkömmlinge des Teers erfordert. Deutschland hingegen besaß Sachverständige genug und ebenso die nötigen Laboratorien." Richtig an diesen Ausführungen Cambons ist allerdings die Tatsache, daß diejenigen ältesten Farbstoffe, welche große wirtschaft-

[1]) Daß auch in den gegenwärtigen unruhigen Zeiten einige die Sachlage richtig einschätzende Chemiker noch genau so denken, geht besonders aus den Darlegungen von B. C. Hesse (S. 347) hervor.

[2]) Verlag der technischen Monatshefte, Franckschе Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1914.

liche Bedeutung erlangt haben, wie Fuchsin, Anilinblau, Methylviolett usw., tatsächlich französischen Ursprungs sind. Das Perkinsche Mauvein hat dagegen wirtschaftlich keineswegs jemals die große Bedeutung erlangt, die man noch in England vielfach dieser Zufallsentdeckung zuschreibt, während einsichtige Beurteiler der interessanten Entwicklungsgeschichte der Teerfarben, wie ein nicht genannter Korrespondent des „Glasgow Herald" in einer Zuschrift vom 13. November 1914, ausdrücklich betonen, daß es nicht angängig sei, immer wieder die Bedeutung der Perkinschen Entdeckung über Gebühr hervorzuheben.

Im übrigen ist aber die Selbstkritik des Herrn Cambon durchaus anzuerkennen; jedoch befindet er sich bezüglich der Beurteilung Deutschlands im Beginn der Farbstoffepoche in einem Irrtum insofern, als er die deutschen Verhältnisse im Beginn der sechziger Jahre wohl etwas zu günstig schildert. Völlig zutreffend aber sind seine weiteren Ausführungen, welche insbesondere für die Zeit nach der Reichsgründung ihre volle Berechtigung besitzen. „Auf diesem Gebiet wie auf so vielen anderen hat Deutschland uns durch den Schulmeister aus dem Felde geschlagen; aber wir können uns mit dem Gedanken trösten, daß es nicht allein uns geschlagen hat, denn es hat in der Farbstoffindustrie eine Art Weltmonopol erlangt. Natürlich hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Industrie in Frankreich wieder einzuführen; sie sind aber sämtlich gescheitert. Nichts ist schwieriger für den, der den rechten Zeitpunkt versäumt hat, als das verlorene Gebiet wieder zurückzugewinnen, steht ihm doch weder das geschulte Personal, noch das unerläßliche Handwerkszeug, noch die Rohstoffe so leicht zur Verfügung wie dem Konkurrenten, der zur rechten Zeit zugriff." — Diese Worte sollten sich vor allem die englischen Industriellen merken, die jetzt so heftig nach Staatshilfe schreien, um das verlorene Gebiet wieder zurückzugewinnen. Wie man sieht, setzt sich Cambon über die mangelnde Leistungsfähigkeit der französischen Farbenindustrie etwas ironisch und nicht ohne einen gewissen Humor hinweg, und er hebt noch hervor, daß durch die Niederlassungen deutscher Fabriken bzw. ihrer Filialen in der Umgegend von Lyon die künstlichen Farbstoffe wieder an ihren Ursprungsort zurückgekehrt seien und der Seidenindustrie nunmehr zu billigen Preisen zur Verfügung ständen.

Das gleiche Verständnis für die wirtschaftlichen Bedürfnisse der Textilindustrie als Abnehmer der Farbenindustrie findet sich auch in einem im letzten Jahre in erneuter Auflage erschienenen Buche „Seventy Years of Progress under free trade" von Earl Brassey, das von der englischen Freihandelsliga in großen Mengen

zu Propagandazwecken verbreitet worden ist. Es heißt dort über die Beziehungen des deutsch-englischen Außenhandels: „Deutschland nimmt etwa ein Drittel der englischen Baumwollgarnexporte und 40 % der Wollgarnausfuhr auf. Deutschland ist ferner unser zweitbester Kunde für Wollsachen und nimmt England fast soviel wie Kanada ab. Berücksichtigt man alle Produkte der Wollindustrie, einschließlich der Garne, so ist Deutschland der beste Kunde Englands und nimmt fast ein Fünftel des Gesamtwerts der englischen Ausfuhr auf. Die zweckmäßige Vereinigung englischer Garne und deutscher Farben bringt den Textilindustriellen beider Länder viele Aufträge ein, was sich daraus erklärt, daß in jedem einzelnen Lande die Herstellung der einen Ware besser, billiger und zweckmäßiger geschehen kann, als wenn beide Warengattungen einseitig nur in dem einen Land hergestellt werden würden."

Wie man sieht, hat es vor dem Kriege nicht wenige Engländer gegeben, die in dem Bezuge deutscher Farben keinerlei Schädigung für die englische Textilindustrie, sondern einen großen Nutzen für dieselbe erkannt haben, während jetzt natürlich eine große Zahl von Industriellen diese Abhängigkeit aufs schärfste tadelt und erklärt, daß man das Übergewicht der deutschen Farbenindustrie unter allen Umständen, wenn nicht anders dann mit Staatshilfe, beseitigen müsse. Selbstverständlich fehlt es auch jetzt nicht an Leuten, die dem großen Publikum Englands, das sich ja nicht durch ein besonderes Sachverständnis für chemische Dinge auszeichnet, vorzureden suchen, es sei nichts leichter, als die Neubegründung einer leistungsfähigen englischen Teerfarbenindustrie, wenn man nur den festen Willen habe, die diesem Plane entgegenstehenden Schwierigkeiten und Mißstände zu beseitigen. So erklärt es sich auch, daß nicht so sehr in der Fachpresse, als in der Tagespresse die merkwürdigsten Vorschläge mit geringer Sachkenntnis gemacht worden sind, deren Durchführung in kurzer Zeit jahrzehntelang Versäumtes wieder gutmachen solle.

Die englischen Wissenschaftler und besonders die Chemiker, welche durchaus nicht allgemein danach trachten, durch Diskreditierung der deutschen Leistungen einen billigen Volksruhm zu erlangen, haben sich ja, wie bereits erwähnt, zum Teil mit voller Berechtigung darauf berufen können, daß sie seit Jahrzehnten auf die Wurzeln der Übelstände hingewiesen haben, denen England sein Zurückbleiben auf dem Gebiete der organisch-chemischen Industriezweige zuzuschreiben hat. Es sei hier außer auf die allgemeinen, bereits oben (S. 103 u. 107) erwähnten Reden, noch auf den besonders die Teerfarbenindustrie betreffenden Vortrag von Prof. Kipping hingewiesen. Dieser empfahl in seiner Eröffnungs-

rede in der chemischen Sektion der British Association for the Advancement of Science in Dublin 1908, man solle 5000 Separatabdrücke des bekannten Vortrags von Brunck über die „Technische Gewinnung des synthetischen Indigo", den dieser zu früh verstorbene Leiter der Badischen Anilin- und Sodafabrik bei der Eröffnung des Hofmannhauses zu Berlin[1]) im Jahre 1900 gehalten hat und den auch Tilden als „a sermon preached to British manufacturers" bezeichnet, unter die Industriellen Englands verteilen, um ihnen die wirksamen und die wahrhaft glänzenden Erfolge, die durch systematische Anwendung reiner Wissenschaft in der Technik erzielt werden können, klar zu demonstrieren. Es scheint aber, als ob die Society of Chemical Industry, die nach Kipping sich dieser vom englischen Standpunkt aus unbedingt empfehlenswerten Aufgabe hätte befleißigen sollen, nichts Derartiges unternommen hat.

Die praktische Einflußlosigkeit wissenschaftlich hochstehender Chemiker ist ja auch während der Kriegszeit in England vielfach beklagt worden, und es erscheint fraglich, ob auch die schlimmen Erfahrungen der letzten Monate eine radikale Änderung nicht nur in den Anschauungen, sondern auch in den Taten der englischen Industriellen herbeiführen werden. Vorläufig sieht es weniger danach aus, da man sich ja vielfach vor allem damit begnügt, nach Staatshilfe zu rufen, anstatt auf die eigene Kraft und Intelligenz zu vertrauen. Es ist eine der bedeutsamsten Folgeerscheinungen dieser Zeit, daß der Boden Englands selbst für stark sozialistische Eingriffe, die früher unerhört gewesen wären, eine große Empfänglichkeit gezeigt hat. Charakteristisch für die Umwälzung in den politischen Anschauungen, welche gerade das Farbstoffproblem in der Frage „Freihandel oder Schutzzoll" herbeigeführt hat, ist auch die im Anschluß an einen Vortrag von F. Mollwo Perkin (vgl. S. 183) gemachte Bemerkung des Lordmayors von Leeds I. E. Bedson, der sich gegen die Angriffe verwahrte, die man gegenüber seinen Forderungen eines Zolls von 25 % des Wertes auf künstliche Farbstoffe nach dem Kriege erhoben habe. Man habe ihm vorgeworfen, daß er dadurch seine politischen Überzeugungen aufgegeben hätte und aus einem Liberalen ein Konservativer geworden wäre. Man habe gesagt, sein Verhalten wäre eine Unterstützung der Schutzzollidee, während er doch als Liberaler Freihändler sein müsse. Er müsse jedoch darauf antworten, daß man sich einer außerordentlichen Lage gegenüber befände, und daß man in Kriegszeiten auch Kriegsmethoden anwenden müsse. Man sieht auch hier wieder, was eigentlich nur für einen deutschen

[1]) Bericht der chemischen Gesellschaft 1900, Sonderheft zur Eröffnung des Hofmannhauses.

Theoretiker in diesen Fragen überraschend kommen kann, daß die Frage „Freihandel oder Schutzzoll" keine Frage der Überzeugung oder Erkenntnis, sondern eine reine Zweckmäßigkeitsfrage darstellt, und daß man daher in Deutschland sicherlich mit einer weiteren Verstärkung der schutzzöllnerischen Richtung in England nach dem Frieden rechnen muß.

Was das Verhalten der englischen Farbstoffproduzenten anbetrifft, so begrüßten die Besitzer der wenigen leistungsfähigen Fabriken natürlich im Beginn des Krieges die Beseitigung der deutschen Einfuhr von Farben und anderen Chemikalien mit besonderer Freude und schickten sich an, große Anstrengungen zu machen, um das verloren gegangene Absatzgebiet und möglichst auch noch neue Märkte wieder zu erobern. Da die englische Textilindustrie jedoch nur höchst unvollständig durch die englische Farbenindustrie versorgt werden konnte, so verschlimmerte sich die Lage von Woche zu Woche. Es begann der große Feldzug für die Begründung einer leistungsfähigen englischen Farbenindustrie in der Fach- und Tagespresse. Die Tatsache, daß Deutschland aus der Farbenindustrie und ihrer Ausfuhr so erhebliche Gewinne erzielte, mußte angesichts der herrschenden Stimmung einen besonderen Anreiz dazu geben, auf diesem Gebiet der deutschen Industrie einen besonders empfindlichen Schlag zu versetzen und, wie die Belfast News Letter am 14. November 1914 schrieb, dafür zu sorgen, daß auch nach dem Kriege die Deutschen daran gehindert werden müßten, das Geschäft wieder an sich zu reißen. Ja selbst auf den neutralen Märkten müßten die deutschen Agenten durch die auf der Höhe stehende englische Farbenindustrie vertrieben werden.

Da die Berichte der von der Regierung eingesetzten Kommission, welche geeignete Vorschläge machen sollte, nicht sofort erscheinen konnten, so begnügte man sich in der Tagespresse damit, ganz merkwürdige Vorschläge zu machen, an deren Ernsthaftigkeit schwer zu glauben ist. Eine ganze Reihe von englischen Chemikern hat sich mit den verschiedenen Vorschlägen niemals einverstanden erklärt (vgl. die unten abgedruckten ausführlichen Reden). H. N. Martin hat in einem Vortrage über „Deutschland und die chemische Industrie", den er in der Newcastler Sektion der Society of Chemical Industry am 18. November 1914 gehalten hat[1]), darauf aufmerksam gemacht, daß es besser wäre, sich über die wahren Ursachen der englischen Rückständigkeit auf dem Gebiete der chemischen Industrie klar zu werden, als immer nur die

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 1130—1134.

Erbitterung gegen den deutschen Handel zu schüren. Er bekannte sogar geradezu, daß er den Zusammenbruch Deutschlands als einen unersetzlichen Verlust für die ganze Welt bezeichnen müsse. Ebenso vertrat in der diesem Vortrage folgenden Diskussion Prof. P. T. Bedson mit überaus verständigen Worten den Standpunkt, daß nur dann eine durchgreifende Besserung in der chemischen Industrie Englands möglich sei, wenn man, wie in Deutschland, dem wissenschaftlich geschulten Chemiker sein Recht lasse und auch die Kapitalisten ein größeres Interesse und Verständnis für chemische Fragen bekundeten. „What was wanted in this country in connection with the capital industries was the application of brains and educated capital."

Einen bemerkenswert verständigen Standpunkt nimmt auch ein nichtgenannter Korrespondent des „Glasgow Herald" in einer Zuschrift „Farben und Chemikalien" vom 13. November ein, der auch darauf aufmerksam macht, daß man der Tatsache der Entdeckung des ersten Teerfarbstoffes durch einen Engländer doch vielleicht zu große Bedeutung beimesse. Ohne den Wert der Entdeckung Sir William Perkins irgendwie herabsetzen zu wollen, dürfte doch nie vergessen werden, daß der achtzehnjährige chemisch noch recht unerfahrene Perkin, der durch Oxydation von Anilin mit Bichromat Chinin gewinnen wollte, damals Assistent Hofmanns war, und es könne auch niemals unbeachtet bleiben, bis zu welchem Grade Perkin bewußt oder unbewußt durch Hofmann beeinflußt worden sei. Der Anwesenheit Hofmanns in England schreibt jener anonyme Korrespondent vor allem auch den Aufschwung der chemischen Industrie in England zwischen 1851 und 1870 zu, und sogar einer der älteren Schüler Hofmanns aus der Londoner Zeit, der verstorbene Prof. J. Campbell Brown, hat in einem Vortrage darauf aufmerksam gemacht, wie Hofmann wohl erkannt habe, daß die Engländer der Bedeutung wissenschaftlicher Arbeiten in der chemischen Industrie nicht dauernd Rechnung tragen würden. Dagegen habe Hofmann klar vorausgesehen, welchen Einfluß seine Tätigkeit auf die chemische Industrie seines Vaterlandes ausüben würde[1]).

Bereits im Jahre 1905 hat man sich auch in den englischen Regierungskreisen mit der Ursache der Rückständigkeit der englischen Farben-

[1]) Über die Motive der Rückkehr Hofmanns nach Deutschland vgl. besonders die Biographie August Wilhelm v. Hofmanns, die Jakob Vollhard und Emil Fischer für die Deutsche chemische Gesellschaft verfaßt haben. (Sonderheft des 35. Jahrgangs der Deutschen chemischen Gesellschaft 1902. S. 99.)

industrie gegenüber der deutschen beschäftigt und darüber einen höchst wertvollen Bericht herausgegeben, der allerdings von der Öffentlichkeit bereits vergessen worden zu sein scheint. Den Bericht dieses Komitees sollte man jetzt in England eifrig studieren und besonders die darin enthaltenen Anschauungen Sir William Perkins über die Ursachen des vielbeklagten Rückganges. Perkin beklagte besonders, daß diejenigen, welche seine Fabrik zu Greenford Green in Middlesex im Jahre 1873 kauften, nur wenig wissenschaftliche Hilfskräfte gebrauchten, die man gerade damals besonders nötig gehabt habe[1]). „In Germany they used it with great success; and the use of scientific aid was really the second step in the development of the industry in Germany."

Der erwähnte anonyme Korrespondent des „Glasgow Herald" betont auch weiterhin, daß die Deutschen nur im Anfang dieser Entwicklung die Unvollkommenheit der damaligen Patentgesetze ausnutzten, und daß zu der Zeit, wo die deutsche Patentgesetzgebung alles zu regeln begann, die Fabriken bereits imstande waren, mit Hilfe ihrer wissenschaftlichen Hilfskräfte weitere Fortschritte zu erzielen. Die wissenschaftliche Arbeit war in Deutschland bei dem wachsenden Interesse für die Chemie in überreichem Maße für die Industrie verfügbar — nicht aber in England, wo nach dem Ausspruch eines englischen Färbereiprofessors sich die Industriellen mehr um den Benzolmarkt als um die Benzoltheorie bekümmerten und nur schnell zu erzielenden Erfolgen gegenüber ihr Interesse bezeigten. Als sehr zweckmäßig wird auch das Verhalten der Industriellen Deutschlands bezeichnet, wo man die angestellten Chemiker dadurch besonders zu fesseln suche, daß man sie am Gewinn der von ihnen gemachten Erfindungen beteiligt und auf diese Weise das an und für sich und besonders im Anfang nicht sehr hohe Gehalt wesentlich steigert. Auch dieser Fachmann kommt zu dem Ergebnis „The main reason for German pre-eminence in this industry is its solid scientific foundation." Die in England jetzt vielfach erörterte Frage des Bezuges von steuerfreiem Alkohol hält auch der Korrespondent des „Glasgow Herald" für ziemlich nebensächlich, vor allem, da mindestens 75 % der Arbeiten in der Teerfarbenindustrie den Alkohol nicht als einen unbedingt notwendigen Rohstoff gebrauchen. Jedenfalls hält er es auch für höchst bedenklich, Unternehmungen zu errichten, die nur bereits bekannte Farbstoffe herstellen können, denn solche Werke wären

[1]) Siehe auch die ausführliche Presidential Address von W. Perkin in der englischen chemischen Gesellschaft vom 25. März 1915, abgedruckt auf S. 282.

dem künftigen Wettbewerb Deutschlands und auch Amerikas gegenüber nach dem Frieden sicherlich nicht konkurrenzfähig[1]).

Angesichts des Mangels an synthetischen Farbstoffen hat man in England übrigens neuerdings auch wiederum den natürlichen Farbstoffen ein erhöhtes Interesse zugewandt. So hat man eine Vermehrung der Produktion an Blauholz und Gelbholz den Behörden von Jamaika dringlich ans Herz gelegt, und in einer Zuschrift eines Spezialisten an den „Yorkshire Observer" zu Bradford vom 14. Oktober wird sogar die Verwendung von Weißdorn zum Färben vorgeschlagen, welcher den gleichen Farbstoff wie das Heidekraut enthalte. Dieser Chemiker weist auch besonders auf die Verschiedenheit in dem Verhalten der englischen und deutschen Regierung in der Unterstützung ihrer Industrien hin. Vor einigen Jahren seien die englischen Ministerien des Krieges und der Landwirtschaft auf den Wert des Weißdorns aufmerksam gemacht worden, und man hätte besonders betont: 1. daß der Weißdorn in hervorragender Weise geeignet sei, um die Beforstung brachliegender Moore einzuleiten, 2. daß man alle drei Jahre ernten könne und 3. daß die Regierung durch Kakhibestellungen einen guten Markt für die Ernte beschaffen könne. Die englische Regierung habe sich aber nicht mit diesen Vorschlägen befaßt, dagegen die deutsche Regierung in einem ähnlichen Falle ganz anders gehandelt. Als die deutsche Farbenindustrie nämlich Alizarinblau auf den Markt gebracht habe, hätte man das deutsche Kriegsministerium veranlaßt, Alizarinblau für Uniformstoffe vorzuschreiben. Auf Grund „wissenschaftlich falscher Atteste" (?) der deutschen Regierung, Alizarinblau sei echter als Indigo, sei dieser Farbstoff im Auslande viel verkauft worden, und die damit verdienten Millionen hätten dann dazu gedient, das Problem der Herstellung von Indigo auf synthetischem Wege zu lösen. Wenn die englische Regierung — fährt der Spezialist des „Yorkshire Observer" fort — einen ähnlichen Patriotismus in der Weißdornfrage gezeigt hätte, so litte man jetzt nicht unter dem Mangel an Kakhifarbstoffen, dann würden auch große Strecken von jetzt brachliegenden Ödländereien bebaut worden sein und reiche Erträge geliefert haben. Sehr eigentümlich berührt auch eine Zuschrift eines Herrn Bridget an den „Economist" vom 17. Oktober 1914, welche die alten oftmals widerlegten Märchen über die mangelnde Echtheit der künstlichen Farbstoffe gegenüber den natürlichen wiederholt und auch vor allem auf die ebenfalls oftmals widerlegte Schauer-

[1]) Mit diesen Anschauungen deckt sich auch das Verhalten der irischen Textilindustriellen in Belfast, die beschlossen, die Abnahme von Erzeugnissen englischer Farbwerke nur dann vorzunehmen, wenn sie den deutschen Produkten ganz ebenbürtig seien.

geschichte von der Giftigkeit der künstlichen Farben hinweist: „What a risk our sailors and soldiers must be exposed to in this war, seeing that their uniforms are dyed with chemical dyes made in Germany. Vegetable Indigo is antiseptic."

Dieser eigentümliche Chemiker scheint immer noch nicht einen klaren Begriff von der chemischen Identität bzw. den nicht vorhandenen Unterschieden von zwei gleich zusammengesetzten chemischen Stoffen zu besitzen. Synthetischer und Pflanzenindigo unterscheiden sich bezüglich der Zusammensetzung des Indigofarbstoffes bekanntlich in keiner Weise, nur enthält der Pflanzenindigo noch wechselnde Mengen an anderen Farbstoffen, die in der Praxis nur seine Anwendung erschweren, während mit synthetischem Indigo stets in gleicher Weise infolge seiner konstanten Zusammensetzung gearbeitet werden kann. Die geringen Unterschiede in den erzielten Nuancen haben anfänglich, wie ja auch aus dem Vortrag von Heinrich Brunck über die „Geschichte der Indigofabrikation" hervorgeht, bei einigen Militärverwaltungen in Deutschland seine allgemeine Einführung verzögert, aber auf die Dauer hat sich der synthetische Indigo allen Anfeindungen zum Trotz doch, und zwar in überraschend kurzer Zeit, den Weltmarkt erobern können, und der Pflanzenindigo dürfte wohl, trotz aller Anstrengungen der anglo-indischen Regierung, in absehbarer Zeit das Schicksal des Krappfarbstoffs teilen.

Die angesichts der immer schlimmer werdenden Notlage der englischen Textilindustrie, die schon wenige Wochen nach Kriegsausbruch ihre Lager an Farbstoffen dahinschwinden sah, und angesichts der unzureichenden Leistungsfähigkeit der bestehenden englischen Farbenfabriken stark geförderten Bestrebungen zur Begründung einer leistungsfähigen Teerfarbenindustrie gehen vor allem auf Lord Moulton[1]) zurück, dessen Vielgeschäftigkeit auch in England von der Kritik nicht[2]) verschont worden ist. Moulton empfahl nämlich die Bildung einer großen nationalen Gesellschaft, die jedoch gegenüber den bestehenden Fabriken keine besondere Vorzugsstellung einnehmen dürfe, und die am besten in Form einer kooperativen Vereinigung gebildet werden müsse, wobei der Produzent gleichzeitig als Konsument des neuen Unternehmens in Betracht käme. Wenn ein solcher Plan scheitere und es nicht gelinge, die Farbstoffindustrie mit den Textilindustriellen und Färbern in ein näheres Verhältnis zu bringen, so würde das Unternehmen von vornherein keine Aussicht auf Erfolg bieten.

[1]) Vgl. S. 232.
[2]) Vgl. Armstrong, S. 270.

Der Plan staatlicher Unterstützung einer neuen Teerfarbenfabrik hat in seiner ersten unten näher erörterten Form begreiflicherweise in dem freihändlerischen England nicht nur Freunde, sondern auch viele Gegner gefunden. Dies zeigen auch besonders deutlich die Anfang Dezember stattgehabten Beratungen über das Farbstoffproblem im englischen Parlament. Der Vertreter von Huddersfield, Sherwell, fragte nämlich in der Sitzung den Präsidenten des Board of Trade, ob es tatsächlich die Absicht der Regierung wäre, in die Organisation der Teerfarbenindustrie finanziell oder in anderer Form einzugreifen, und empfahl seinerseits, erst die Vorschläge des Comittee of Chemical Products abzuwarten, bevor man sich in so bedenkliche Experimente, wie sie staatliche Einmischungen darstellen, einlasse. Er betonte, wie übrigens viele Freihändler Englands, daß man die Farbstofffrage aus parteipolitischen (schutzzöllnerischen) Gesichtspunkten heraus als viel zu bedrohlich in der Öffentlichkeit darstelle. Seiner Ansicht nach würde es weit besser für die Regierung sein, vom Parlament $^1/_2$ Mill. £ für die Beseitigung irgendeines Notstandes zu verlangen, als irgend etwas, das notwendigerweise zu einer Begünstigung von Einzelinteressen führen müsse. Der ganze Vorschlag staatlicher Einmischung wäre so völlig neu und so weitreichend, daß man nicht ohne eingehende Beratungen sich dazu entschließen könnte. Der Präsident des Board of Trade, Runciman, antwortete, daß die Regierung alles tun würde, um die Bedenken Sherwells zu beseitigen, aber es bestände tatsächlich ein äußerst gefährlicher Mangel an Farbstoffen. Es wäre zweifelhaft, ob mehr als $7^1/_2$ % des englischen Farbenbedarfs jetzt in England durch eigene Produktion gedeckt werden könnten. Möglicherweise könnte man durch verbesserte Produktion diesen Betrag auf $12^1/_2$% erhöhen, aber dadurch wäre dem Farbstoffmangel keineswegs abgeholfen. Angesichts der deutschen Maßnahmen, welche auch beim Export von Farbstoffen nach neutralen Ländern dafür Sorge tragen, daß möglichst nichts von dieser Ausfuhr nach England gelange, wäre schließlich unter keinen Umständen auf mehr als höchstens ein Drittel des gegenwärtigen Jahresverbrauchs an Farben zu rechnen. Allerdings könnte niemand genau sagen, wie die Lage der Teerfarbenindustrie sich nach dem Kriege gestalten würde, aber es sei doch höchst bedenklich, daß der weitaus größere Teil des englischen Textilwarenhandels auf die deutsche Farbenzufuhr angewiesen bleibe, welche Deutschland nach Gefallen jederzeit unterbinden könne. Als vorläufige Maßnahmen der Regierung gab der Präsident in jener Sitzung folgendes an: „Die Regierung würde sich nur dann finanziell beteiligen, wenn eine kooperative Gesellschaft mit einem Kapital von 3 Mill. £ gegründet würde. Unter diesen Umständen würde

man ein 4%iges staatliches Darlehen von 1,50 Mill. £ gewähren, das erst nach 25 Jahren aus den erzielten Gewinnen zu tilgen sei. Die neue Gesellschaft hätte demnach von Anfang an das riesige Kapital von $4^1/_2$ Mill. £ = 90 Mill. M. zu verzinsen."

Es kann nicht wundernehmen, daß man im englischen Publikum einer solchen Gründung von vornherein kein allzu großes Vertrauen geschenkt hat[1]), und daher hat man wohl auch vorzugsweise an den Patriotismus der Farbstoffabnehmer appelliert und sich vor allem einen sicheren Absatz der herzustellenden Waren garantieren lassen wollen, was gleichfalls auf manchen Widerspruch gestoßen ist. Auch im Parlament erklärten sich eine Reihe von Abgeordneten nach den Ausführungen von Runciman wenig zufrieden. J. F. L. Brunner lehnte den Plan glatt ab und erklärte, daß jetzt die Zeit für derartige Maßnahmen nicht gekommen sei. Vor dem Ablauf von zwei Jahren könne man überhaupt nicht auf eine Ausführung der Pläne rechnen, und mit einer Ausgabe von $4^1/_2$ Mill. £ könne man weit bessere und aussichtsreichere Maßnahmen durchführen. Auch W. Pearce prophezeite dem Unternehmen nach der Beendigung des Krieges eine schwere Zeit im Konkurrenzkampf mit den bestehenden Agenturen auswärtiger Farbenfabriken in England. Nur der Führer der damaligen Opposition, Bonar Law, unterstützte in dieser Frage die Regierung und erklärte das geplante Unternehmen für recht aussichtsreich[2]).

Besonders scharfen Widerspruch hat die auch während des Krieges recht objektiv urteilende Finanzzeitschrift „Economist" gegen das Staatsprojekt erhoben und in ihrer Nummer vom 26. Dezember v. J. die ironische Bemerkung gemacht, daß die Steuerzahler sehr zufrieden damit sein werden, daß sie an Farben nur einen Teil von der Summe verlieren könnten, die der Handel der britischen Regierung in Zucker die Verbraucher gekostet hat. Noch schärfer ist aber die folgende Bemerkung: „Es ist traurig anzusehen, wie eine Regierung die despotische Gewalt, welche sie in Kriegszeiten besitzt, dazu gebraucht, um die Grundsätze zu brechen, durch welche sie ins Amt kam."

In der Tat läßt sich aus der einfachen Tatsache, daß der Preis des natürlichen Indigos von 3 sh 6 d vor dem Kriegsausbruch bis zum Ende des Jahres auf 15 sh 6 d gestiegen ist, erkennen, wie groß der durch das Ausbleiben der deutschen Teerfarben verursachte Mangel tatsächlich

[1]) Vgl. die Kritiken von Armstrong (S. 266), Meldola (S. 271), Frankland (S. 277), Perkin (S. 282) u. a. m.

[2]) Bezüglich der weiteren Diskussion sei auf den Bericht über die Sitzungen des englischen Parlaments S. 236 u. 250 verwiesen.

sein muß. Den vielfachen Angriffen von seiten der Fachleute, der Geschäftswelt und der Tagespresse ist das oben näher gekennzeichnete Projekt der englischen Regierung schließlich erlegen, um allerdings nach kurzer Zeit in einer modifizierten Form wieder zu erstehen, die aber auch bisher noch nicht allzuviele Freunde gefunden zu haben scheint. Nach Angaben der „Times" vom 30. Januar 1915 hat man sehr schnell wieder ein neues Projekt ausgearbeitet, das weniger große Aufwendungen seitens des Staates und der Privatindustrie vorsieht. Es soll wieder eine Aktiengesellschaft, aber nur mit 2 Mill. £ gegründet werden, wovon 1 Mill. £ sofort gezahlt werden soll. Dieser Gesellschaft will die Regierung ein Darlehen geben, das auf 25 Jahre zu 4 % verzinst werden soll und deren Betrag höchstens 1 Mill. £ erreichen soll. Bis zur Rückzahlung des geliehenen Kapitals an die Regierung soll die Dividende der Gesellschaft 6 % nicht übersteigen dürfen. Außerdem will die Regierung noch für die Förderung von wissenschaftlichen Experimentaluntersuchungen einen Beitrag von höchstens 100 000 £ zur Verfügung stellen. Wie bei dem früheren Projekt sollen auch diesmal zwei von der Regierung ernannte Direktoren in der Leitung der Gesellschaft tätig sein, die auch darauf achten sollen, daß keine Übergriffe zuungunsten der Privatindustrie durch die staatlich unterstützte Fabrik vorkommen und auch die Verbraucher gleichmäßig mit Farben versorgt werden. Das Bestreben, sich unabhängig vom Auslande in der Versorgung mit notwendigen Produkten aller Art zu machen, ist jedenfalls in England und in allen anderen Ländern durch den Krieg stark gefördert worden. Die Farbstofffrage ist für diese Bestrebungen gewissermaßen symptomatisch. Begreiflicherweise hat sich auch von vielen Seiten der Ruf nach Schutzzöllen erhoben, und manche übereifrigen Heißsporne haben sich sogar für das unsinnige Verbot der Einfuhr gewisser deutscher Waren auch nach dem Kriege ausgesprochen, damit die englische Industrie möglichst lange von einem unangenehm empfundenen, allzu leistungsfähigen Konkurrenten befreit werde[1]). Allerdings haben die Ramsay und Genossen ja über diese Frage nicht allein zu bestimmen, denn es stehen ja auch sehr bedeutungsvolle Interessen Englands, die man nicht so leichthin aufs Spiel setzen wird, der geplanten Einführung einer allgemeinen Schutzpolitik im Sinne der alten Chamberlainschen Vorschläge entgegen. Man denke vor allem an den von den Interessenten ja auch recht energisch betonten englischen Export an Textilwaren. Vor dem Kriege sind, wie bereits erwähnt, die Textilindustriellen von Mittelengland gar nicht so ungehalten über die

[1]) Vgl. insbesondere Ramsay, S. 207 und 211.

Einfuhr gewisser Chemikalien und Farbstoffe aus Deutschland gewesen, und auch jetzt noch hat man den Schutzzöllnern stets entgegengehalten, daß der Wert des Farbenimports aus Deutschland noch nicht ein Zehntel des Textilwarenexports darstellte, daß aber Englands Textilwarenausfuhr in Frage stände, wenn man der Industrie ein wichtiges Rohmaterial, d. h. hier die Farbstoffe, durch Schutzzölle wesentlich verteure, um nur einigen wenigen, jahrzehntelang rückständig gebliebenen Fabrikanten unverdiente Gewinne in den Schoß zu schütten. Aber auch die Stellung Englands als Zentrum des Weltverkehrs erscheint bei einem Übergang zur Schutzzollpolitik gefährdet, und es erscheint ganz sicher, daß die großen Gewinne Englands aus jenem Umschlagverkehr Londons, Liverpools und anderer Häfen bei einer Änderung seiner Handelspolitik sich auf ein Minimum reduzieren würden. Alle diese Momente und weitere, wie vor allem die Verteuerung der ganzen Lebensführung und die Steigerung der sozialen Lasten, die unter Umständen im Gefolge dieser Maßnahmen eintreten dürften, werden natürlich auch in England hervorgehoben, wo man ja von jeher gewußt hat, daß die Frage „Freihandel" oder „Schutzzoll" nicht als eine Frage der politischen Überzeugung, sondern als eine reine Zweckmäßigkeitsfrage aufzufassen sei. Nur so erklärt sich ja auch jener scheinbare Widerspruch zwischen der offiziellen Freihandelspolitik Englands, der extremen Schutzpolitik der englischen Kolonien mit Vorzugszöllen für das Mutterland und jener Änderung der Patentgesetzgebung im Jahre 1907, die sich immer mehr als eine nur gegen die deutsche chemische Industrie gerichtete, übrigens selbst nach englischen Urteilen ziemlich unwirksam gebliebene Maßregel herausgestellt hat. Auch die gegenwärtige Behandlung des Patentwesens in England weist eine ganze Reihe von Zügen auf, die mit dem „fair play" des Freihandelssystems nicht übereinstimmen.

Jede Einmischung von deutscher Seite in diese inneren Fragen der englischen Handelspolitik erscheint aber auch nach dem Frieden als bedenklich und unzweckmäßig; wohl aber werden wir beim Friedenschluß selbst gegenüber einem freihändlerischen oder schutzzöllnerischen England unsere wirtschaftlichen Interessen in höchst energischer Weise betonen müssen, und gerade die chemische Industrie Deutschlands mit ihren weitverzweigten Weltwirtschaftsinteressen hat an dieser energischen Betonung ein geradezu vitales Interesse.

Deutschlands chemische Industrie wird aber nach dem Frieden damit rechnen müssen — und es erscheint Vogel-Strauß-Politik, sich das zu verhehlen —, daß in Zukunft die chemische Industrie in England und vor allem in den Vereinigten Staaten große technische und

wirtschaftliche Anstrengungen machen wird, denen ein Erfolg von vornherein nicht abgesprochen werden darf. Deshalb erscheint es jetzt mehr als jemals notwendig, die Entwicklung in diesen und anderen Ländern ständig mit Verständnis zu verfolgen.

Aus Amerika sind von den dortigen Sachverständigen[1]) über die schwierige Lage, in die besonders die Textilindustrie und auch andere Industriezweige dieses Landes infolge der Abhängigkeit von der deutschen Farbstoffeinfuhr geraten sind, mehrere Arbeiten veröffentlicht worden. Wir weisen hier insbesondere auf die sehr verständigen klaren Darlegungen des bekannten Generalsekretärs des VIII. Internationalen Kongresses, Bernard C. Hesse (vgl. S. 347) hin, der in sachlicher Erkenntnis der wirklichen Schwierigkeiten des Aufbaus einer organisch-chemischen Großindustrie seinen Landsleuten wertvolle Fingerzeige gibt. Wir glauben, daß man in der deutschen chemischen Industrie den Verhältnissen in Amerika hiernach die nötige Aufmerksamkeit schenken muß und wird. Wenn auch, wie B. C. Hesse richtig ausführt, es in Amerika ebenso wie noch weniger in England möglich sein wird, eine Farbstoffindustrie in kurzer Zeit zu begründen, wie sie sich in Deutschland seit Jahrzehnten entwickelt hat, so liegen in Amerika die Verhältnisse in Anbetracht des weit besser als in England ausgebildeten Chemikerstandes doch wohl so, daß dort mit ernsthafteren Bestrebungen zur Konkurrenzmöglichkeit gerechnet werden muß. Erinnern wir uns einmal, welches die wichtigsten Faktoren gewesen sind, die für die Ausbildung der deutschen chemischen Industrie grundlegend gewesen sind: 1. die Sicherung der ununterbrochenen Beschaffung der notwendigen Ausgangsmaterialien im eigenen Lande, 2. zweckentsprechender Unterricht zur Ausbildung der Chemiker in den Mittelschulen und Hochschulen und 3. richtige Einschätzung des Wertes eines Chemikers für eine bestimmte Industrie seitens der Fabrikanten selbst, dann ersehen wir schon leicht, daß die Verhältnisse in Amerika in diesen Beziehungen weit besser liegen als in England. Ehe in England diese Voraussetzungen, besonders die unter 2 und 3 genannten, geschaffen werden können, müssen bei den ganz eigenartigen Verhältnissen des dortigen Unterrichts in Mittel- und Hochschulen und bei der geradezu unglaublichen Mißachtung, die bisher die Fabrikanten der Beschäftigung von Chemikern in ihren eigenen Fabriken und der Eigenforschung im eigenen Betrieb entgegengebracht haben, Jahrzehnte vergehen. Man lese darüber nach, was die besten Kenner der Verhältnisse seit 20 bis 30 Jahren in England gepredigt

[1]) Vgl. Nichols, S. 337 und Hesse, S. 347.

haben. Fast keine Jahresversammlung der englischen technischen Gesellschaften hat stattgefunden, ohne daß die Vorsitzenden in ihren die Versammlung einleitenden Festreden Rühmenswertes von den Bestrebungen und Erfolgen der deutschen chemischen Industrie vortrugen, ihren Fabrikanten die Nachahmung der deutschen Methoden, ihrer Regierung Förderung dieser Bestrebungen ans Herz legten.

Die führenden Chemiker Englands, das muß ihnen jeder bezeugen, haben das ihrige dazu getan, um die Heranbildung eines wissenschaftlich denkenden und auch innerhalb der Industrie weiter forschenden Chemikerstandes[1]) zu erreichen. Aber die maßgebenden Kreise, Regierung (bezüglich des Unterrichts) und Fabrikanten (bezüglich der Beschäftigung von Chemikern), haben völlig versagt. Jetzt in der Notlage müssen dieselben leitenden Chemiker Englands Klage darüber führen, daß man Jahrzehnte in dieser Hinsicht verschlafen hat[2]).

Man kann wohl annehmen, daß die deutsche chemische Industrie es gar nicht so schwer beklagen würde, wenn man in England ernsthafte Anstrengungen machen wollte, die einzig richtigen Wege zum ehrlichen Wettbewerb, den niemand fürchtet, der nur zur eigenen Förderung führen würde, sich heranzubilden. Die englischen Fabrikanten würden bei einem solch ernsthaften Versuch wenigstens das erkennen lernen, daß der Erfolg der deutschen chemischen Industrie nicht auf Lug und Trug und Räuberei beruht, wie ein Einzelgänger[3]) unter den englischen Chemikern im Sinne und Stil der Pöbel- und Straßenpresse zur Auffrischung der verloren gegangenen Popularität zetert, sondern sie würden erkennen, daß die zahlreichen verständigen und die Sachlage beherrschenden anderen Chemiker Englands recht haben, die nicht nur jetzt im Kriege, sondern seit Jahrzehnten erkannt und gepredigt haben: man solle die auf streng wissenschaftlicher Forschung begründete Arbeit der deutschen Industrie und deren gute Organisation sich zum Vorbild und nachahmenswerten Muster nehmen. Diese verständnisvollen englischen Chemiker, besonders alle diejenigen, die in Deutschland mit offenen Augen die Dinge so gesehen haben, wie sie sind, und nicht mit chauvinistischen Scheuklappen durchs Leben gehen, haben das Rechte

[1]) Es sei an dieser Stelle besonders auf die Darlegungen eines der besten Kenner der englischen Verhältnisse hingewiesen: O. N. Witt „Chem. Ztg." **39**, 117 (1915).

[2]) Vgl. Messel, S. 198, Ormandy, S. 214, Meldola, S. 261, Perkin, S. 282, Frankland, S. 277.

[3]) Vgl. Ramsay, S. 207.

erkannt und sich auch nicht gescheut, ihren Landsleuten ungeschminkt die Wahrheit zu sagen. Ob aber den industriellen Kreisen Englands, insbesondere den jungen Erben alter Fabriken die Kraft und Arbeitsfähigkeit ihrer Väter zu dem nach dem Kriege zweifellos noch schärfer einsetzenden Konkurrenzkampf noch innewohnt, oder ob der Krieg sie dazu wieder bringen wird, muß man nach den zahlreich darüber vorliegenden Äußerungen maßgebender Engländer[1]) wohl bezweifeln. Dem anscheinend so drohend aufgerichteten Gespenst einer fürchterlichen Konkurrenz nach dem Kriege wird die deutsche organisch-chemische Großindustrie nach den Erfahrungen im Kriege wohl mit noch größerer Ruhe im Bewußtsein ihrer Leistungsfähigkeit entgegensehen. Daß die deutsche Industrie in diesem Bewußtsein trotzdem nicht im weiteren Streben nachlassen wird, das wissen wir. Sie in ihren Bestrebungen zu stärken, sie aber auch auf alle etwa drohenden Gefahren aufmerksam zu machen, soweit solche sich aus den Veröffentlichungen der ausländischen Literatur ersehen lassen, das ist der wesentliche Zweck unseres

[1]) Siehe Ormandy, S. 218. — In der erwähnten Versammlung des Imperial Industries Club vom 1. April 1914 (Journ. Industr. and Engin. Chem. Aprilheft 1915) sagte u. a. Sir George Croydon Marks, M. P.: „I have found, however, that in this country there is a lack of initiative, and a great deal of caution that one does not find in other countries. That goes a very long way to explain why some people succeed elsewhere, and others fail here. There are business in existence in this country which have failed, not because of foreign competition, and not because of foreign patents, but because the sons connected with the business that they found made for them by their fathers have not that initiative, have not that personal touch, and have not that knowledge that their fathers had to make the business. Hence it comes about that we find young men, who succeed to good commercial business, doing all that they can to show the people in the district in which they live that they belong to a different class from those poor manufacturers and the others; and if, perchance, they do happen to go to a works they just pass through it and pretend to have but a little acquaintance with the details; and is it any wonder that by and by the old-established firm finds it necessary to convert itself into a limited liability company in order that its declining trade may be bolstered up by capital caught from credulous people knowing nothing about the real decline; and then, when that business has failed, you have some of these prophets of woe coming along and suggesting: ‚We have lost our business owing to the wretched foreigners sending things here or patenting things that we are not allowed to make‘.“ — Selbst der Anonymus des „Engineer“ (vgl. S. 160) scheint es einzusehen, daß nur die intensive Arbeit der Deutschen den Erfolg bewirkt hat, und weil er selbst eingesehen hat, daß er seinen Landsleuten ein so intensives Arbeiten nicht zumuten darf, so muß die Plackerei der Deutschen ironisiert werden.

Versuches, dem jetzt nur Wenigen zugänglichen Material möglichst weite Verbreitung zu geben. Die deutsche chemische Industrie wird nicht achtlos an diesen Äußerungen unserer Gegner vorbeigehen, sie wird neben der Befriedigung über bisherige Erfolge auch Anregung zu weiterer Ausgestaltung daraus schöpfen.

Eine in den Reden der leitenden englischen Chemiker stets wiederkehrende Klage betrifft den Mangel an Regierungsbeihilfe, wobei sonderbarerweise es immer so dargestellt wird, als ob in Deutschland die Regierung in ganz systematischer Weise die Bestrebungen der chemischen Industrie unterstützt habe. Wir wissen es alle genau und schätzen es täglich mehr und besser ein, besonders wenn man die Verhältnisse des Auslandes kennt, in welch wunderbarer Weise durch die Förderung des Mittel- und Hochschulunterrichts das Fundament gelegt worden ist, auf dem die Ausbildung des Chemikerstandes in Deutschland erfolgte[1]). Aber eine direkte Förderung durch politische oder gesetzgeberische Maßnahmen, nach denen man in eigentlich gänzlich unenglischer Weise jetzt täglich in England ruft, hat die deutsche chemische Industrie kaum je erfahren. Sie hat im Gegenteil stets gebeten, davor bewahrt zu werden, da sie ganz genau weiß, daß das aus eigener Kraft Geschaffene allein dauernd wertvoll und wirkungsvoll bleiben kann, jeder künstliche Schutz auf die Dauer nur schädlich wirken muß. Noch in der allerletzten Zeit haben wir erfahren, wie die deutsche chemische Industrie in dieser Hinsicht denkt. In der Eingabe des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie gegen das Stickstoffhandelsmonopol der deutschen Regierung findet man die goldenen Worte:

> „Die deutsche chemische Industrie bedarf keines Schutzes und wünscht keinen Schutz durch ein Handelsmonopol oder irgendwelche sonstige Maßnahmen."
>
> „Die deutsche chemische Industrie ist ohne staatliche Schutzmaßnahmen aus eigener Kraft groß und stark geworden und sie hat ihre heute weltbeherrschende Stellung nur erreicht, weil sie ihre Kräfte frei entfalten konnte und ohne falsche Rücksichtnahme auf bereits Bestehendes unentwegt darauf Bedacht nahm, immer Vollkommeneres zu leisten und ohne Scheu vor schweren Opfern immer neuen großen Zielen zuzustreben."
>
> „Diese Industrie exportiert bekanntlich etwa acht Zehntel ihrer Gesamtproduktion. Für sie war stets die Losung: Wir

[1]) Vgl. dazu O. N. Witt, Chem. Ztg. 39, 117 (1915).

wollen keinen Schutz gegen ausländische Konkurrenz, wir wollen aber, daß uns das Inland möglichst solche Produktionsbedingungen sichert, wie sie das Ausland besitzt, dann werden wir schon die Kraft haben, jeden Gegner zu schlagen."

So möge es bleiben, dann wird die deutsche chemische Industrie ihren bisherigen Siegeslauf erfolgreich weiter fortsetzen, mögen auch andere Länder andere Methoden befolgen.

Außerordentlich gering sind neben den zahlreichen englischen Abhandlungen die Äußerungen über die Verhältnisse der chemischen Industrie in Frankreich, Rußland und Italien, die nicht minder unter der Absperrung von der deutschen chemischen Industrie leiden. Die französischen wissenschaftlichen und technischen Zeitschriften, die übrigens in den ersten Kriegsmonaten zum Teil ihr Erscheinen einstellten und von denen heute noch viele in sehr beschränktem Umfange erscheinen, enthalten nur wenige ganz nebensächliche Darlegungen. Das ist wohl begreiflich, denn viel Rühmenswertes wird man nicht berichten können und die Wahrheit will man nicht so klar darlegen, wie das in englischen Zeitschriften geschieht. Die Erkenntnis der Abhängigkeit von der organisch-chemischen Industrie Deutschlands ist aber den Franzosen ebenso bewußt, wie den Engländern. Besonders große Not scheint in Frankreich, wie natürlich auch in Rußland an synthetischen pharmazeutischen Produkten zu herrschen.

Über die Verhältnisse in Frankreich bringen aber die politischen Tageszeitungen einige Nachrichten. So findet sich in der Apothekerzeitung **30**, 284 (1915) folgender Bericht auf Grund solcher Nachrichten der Tagespresse:

Chemische und chemisch-pharmazeutische Erzeugnisse in Frankreich und der Krieg. Die Erbitterung, mit welcher der zurzeit tobende Weltkrieg ausgefochten wird, und das Bestreben unserer neiderfüllten Gegner, das Deutsche Reich mit jedem Mittel niederzuzwingen, hat zu Erscheinungen geführt, die in früheren Kriegen ungewöhnlich waren und jedenfalls niemals einen so bedauerlichen Umfang und so bedauerliche Schärfe angenommen haben, wie in diesem. Nicht nur, daß unsere Gegner versucht haben, auf dem Schlachtfelde Deutschland und seine Bundesgenossen zu schlagen, man hat auch den Krieg auf das wirtschaftliche Gebiet übertragen, freilich mit demselben Mißerfolge wie auf den Kampfstätten selbst. So wie wir uns bisher ohne Überhebung als Sieger im Kampfe der Waffen betrachten dürfen, können wir es mit Fug und

Recht auch im wirtschaftlichen Kampfe tun. Unsere Gegner sind auch auf wirtschaftlichem Gebiete nicht entsprechend vorbereitet gewesen, und langsam, aber sicher scheint bei ihnen so etwas wie eine Art Erkenntnis aufzudämmern. Es ist deshalb mit Genugtuung zu begrüßen, wenn sich hier und da im feindlichen Auslande Preßstimmen finden, die den Mut haben, die Wahrheit einzugestehen. So bekennt der „Matin" in einem „Die Krise in der chemischen Fabrikation" überschriebenen Artikel die völlige Niederlage Frankreichs auf diesem Gebiete. Die „Rheinisch-Westfälische Zeitung" bringt darüber in deutscher Übersetzung folgende bemerkenswerte Ausführungen: „Der Krieg hat das ganze Räderwerk der chemischen Industrie zum Stillstand gebracht. Leider waren wir in bezug auf pharmazeutische Präparate nur zu sehr in die Abhängigkeit von den Deutschen geraten, die uns durch gediegeneren technischen Unterricht und durch eine freiheitlichere Gesetzgebung auf diesem Gebiet zweifellos überlegen sind. Vor dem Kriege kamen 80 % aller chemischen Erzeugnisse aus Deutschland. Nunmehr sind unsere Apotheker und Industriellen fest entschlossen, diese unwürdigen Fesseln wirtschaftlicher Abhängigkeit abzuschütteln. Doch auf diesem, wie auch auf anderen Gebieten, traf uns der Krieg vollständig unvorbereitet. Vor allen Dingen brauchen wir fachmännische Arbeitskräfte und geschulte Techniker, die uns fehlen. Unleugbar befinden wir uns augenblicklich in einer sehr beunruhigenden Lage, was dazu auch noch von dem Internationalen Apothekerkomitee des Seinedepartements, dem Drogensyndikat und dem Verband chemischer Produzenten bestätigt wird. So bedürfen beispielsweise die Drogerien für den Bedarf ihrer Kundschaft mindestens zwei bis drei Tonnen Anilin und ebensoviel Karbolsäure. Aber es besteht nicht die geringste Aussicht, daß sie diese Mengen in der gewünschten Zeit erhalten werden[1]). Die Armeeverwaltung benötigt große Mengen Phenol für die Fabrikation von Explosivstoffen. Man war gezwungen, eigene Fabriken zu errichten, aber die bisherigen Leistungen dieser Fabriken sind ganz und gar ungenügend. Das gleiche gilt für Aschbleimetalle[2]), und man muß schon zur Verdünnung von Theobromin, Coffein und Kokain seine Zuflucht nehmen, um der großen Nachfrage, die auch hier das Angebot weit übersteigt, einigermaßen gerecht zu werden. Zu allem Unglück kommt noch die langwierige Zollabfertigung[3]), die die so dringende Einfuhr von 200 Tonnen Fieberrinde endlos verzögert hat, was wiederum einen unerträglichen Zustand im Ver-

[1]) Sollten nicht diese geringen Mengen doch lieferbar sein?

[2]) Soll wohl Alkaloide heißen.

[3]) Für französische Zollverhältnisse ganz charakteristisch.

kauf der Chininsalze zur Folge hatte. Diese Notlage des chemischen Marktes kann für die öffentliche Gesundheit verhängnisvoll werden. Vorbeugungsmaßregeln müssen unverzüglich ergriffen werden. Man studiert sie zwar sorgfältig, doch stellen sich ihrer Ausführung ungeahnte Schwierigkeiten aller Art in den Weg, um so schlimmer, da die Lösung des Problems alles andere als einfach ist. Dazu kommt noch, daß durch die Mobilmachung die besten Kräfte fortgeführt wurden, die nur mühsam wieder ersetzt werden können."

In dem Journal der russischen Physik.-chem. Gesellschaft erschien wenige Monate nach Beginn des Krieges ein Vortrag von W. Pochitonow, den wir in wörtlicher Übersetzung (S. 383) bringen. In der „Pharmazeutischen Zeitung" Bd. **60**, 390 (1915) findet sich über neuere Bestrebungen zur Änderung der trostlosen Verhältnisse in Rußland folgende Notitz: Zur Lage der chemischen Industrie in Rußland wird dem „Berliner Tageblatt" geschrieben: „In dem Bestreben, den deutschen Wettbewerb nach Beendigung des Krieges nach Möglichkeit auszuschalten, werden mit Unterstützung der Regierung alle erdenklichen Anstrengungen gemacht, um die russische chemische Industrie zu heben. Tatsächlich macht sich einstweilen das Fehlen der deutschen Erzeugnisse am russischen Markte peinlich bemerkbar. Die Militärverwaltung klagt darüber, daß die einheimische Industrie kein nur einigermaßen brauchbares Chloroform herzustellen verstände, und die Goldindustriellen erklären den Stillstand in der Goldgewinnung durch den Mangel an Cyankali." Sehr Bemerkenswertes hat die russische „Gesellschaft für chemische Industrie vom Jahre 1914" geleistet. Da es den Manufakturen des innerrussischen Industriebetriebs an Farbstoffen zu fehlen beginnt, so ist man einstweilen ganz auf die sehr sporadische englische Einfuhr angewiesen. Die genannte Gesellschaft wünscht nun Rußland auch in dieser Beziehung vom Auslande, an erster Stelle von Deutschland, unabhängig zu machen und errichtet zu diesem Zwecke in Ssumi, Gouvernement Charkow, eine Fabrik zur Versorgung der Moskauer Manufakturen mit Farbstoffen. Gleichzeitig wird mit ihrer Beteiligung mit zwei Millionen Rubel Aktienkapital ein Unternehmen begründet, das sich die Herstellung harten Kautschuks zur Aufgabe gesetzt hat. Drei Professoren der Petersburger Universität gründeten die Aktiengesellschaft zur Herstellung chemisch-pharmazeutischer Präparate „Podjom" mit 500 000 Rubel Grundkapital. Einstweilen beschränkt man sich auf pharmazeutischem und kosmetischem Gebiet auf Nachahmung der deutschen Produkte, die nach Freigabe der diesbezüglichen Patente durch die entgegenkommende russische Regierung gestattet und gewünscht ist.

Auch über Italien liegt ein interessanter Bericht (S. 394) vor.

Wir haben versucht, soweit der sich oftmals mit verschiedenen Problemen befassende Inhalt der einzelnen Aufsätze es gestattete, diese nach folgenden Gesichtspunkten zu ordnen: Die beiden ersten Aufsätze (I. S. 136 und II. S. 158) geben die manchmal grotesk anmutenden Gedankensprünge der englischen Techniker darüber wieder, was man in England zu Beginn des Krieges nach der als sicher vorausgesetzten völligen Niederlage Deutschlands an Vorteilen für Englands Handel und Industrie erwartete. Die folgenden sieben Vorträge und Sitzungsberichte (III—IX) zeigen dagegen, was in Wirklichkeit der Krieg wenigstens für die chemische Industrie Englands sehr bald gebracht hatte: Verlegenheit an allen Enden, die verzweifeltsten Vorschläge zur Linderung der Not an Chemikalien, Glasapparaten und besonders Farbstoffen und die beginnende Erkenntnis, daß es doch mit der erhofften Vernichtung der deutschen Industrie nicht so schnell gehen werde, wie sich die Anzetteler des Krieges und ihre hetzenden Hintermänner das in ihrer unglaublichen Verblendung gedacht hatten. Die Mittel und Wege, die zur Linderung der Not besonders an Teerfarben vorgeschlagen werden, sind teilweise in den vorhergenannten Vorträgen und Sitzungsberichten enthalten, werden aber besonders in dem Vortrag von Lord Moulton (X. S. 232) und in den Parlamentsberichten (XI. und XII. S. 236 und S. 250) eingehender erörtert.

Welche Beurteilung die verschiedenen Vorschläge der Regierung und der mit ihr arbeitenden Komitees, in denen anfänglich kein Chemiker mitwirkte, in den Kreisen ernsthaft denkender und die Sachlage überschauender Chemiker fanden, zeigen die Vorträge von Meldola (XIII. S. 257), Armstrong (XIV. S. 266), Roscoe (XV. S. 275), Frankland (XVI. S. 277) und Perkin (XVII. S. 282), die den vorgeschlagenen Plänen meist ebenso skeptisch gegenüberstehen, wie die oben erwähnten Beurteiler.

An diese Darlegungen schließen sich die Erörterungen, wie eine englische Zuckerindustrie zu entwickeln sei (XVIII. S. 306) und wie der ganz besonders dringlichen Not an chemischen Glasapparaten (XIX. S. 318) zu steuern sei, an. Ob die in den Berichten der British Science Guild (XX. S. 324) mitgeteilten Rezepte geeignet sein werden, nun den Engländern selbstfabriziertes Jenaer Glas und Schaugläser für ihre Unterseeboote zu bringen, können wir nicht beurteilen, möchten aber bezweifeln, daß diese Tastversuche weniger Monate dazu hinreichend gewesen sind. Wir schließen an diese Dokumente eine kürzlich veröffentlichte, dem englischen Handelsministerium und Kultus-

ministerium überreichte Denkschrift der Royal Society an (XXI. S. 329), in welcher der Regierung Ratschläge zur Neugestaltung des chemischen Unterrichts übermittelt worden sind. Hierin wird auch die Mitwirkung der bedeutendsten Chemiker Englands und deren Organisationen bei der weiteren Ausgestaltung desselben und bei dem als dringend wünschenswert hingestellten gemeinschaftlichen Arbeiten mit der Regierung in Aussicht gestellt.

Diesen großen Aufsätzen folgen zwei kleine, aber die Situation klar beleuchtende Dokumente über die soziale Lage der Chemiker (XXII. S. 334) in England, die auch in einigen der wiedergegebenen Reden vielfach berührt worden ist. Wenig erfreulich sind die Schilderungen der sozialen Lage des Chemikerstandes in England. Man beachte (S. 334), welchen Wochenlohn (!) der Chief Inspector jetzt in den Zeiten der Not einem Chemiker bietet, und was ein anderer Chemiker nach zwanzigjähriger Tätigkeit erreicht hat (S. 335). Wenn man auch in Deutschland leider beklagen muß, daß besonders in manchen kleinen Betrieben der Chemiker noch immer nicht die soziale Stellung und auch die wünschenswerte Bezahlung findet, so sind doch in den größeren Fabriken die Verhältnisse ganz wesentlich besser als in England, besonders wenn man die Lebensverhältnisse Englands mit denen Deutschlands vergleicht. Gewiß wird die Wertschätzung, die der Chemiker in diesem Kriege erfahren hat, auch zur Erfüllung weitergehender Wünsche der Angestellten führen[1]).

In England findet man neuerdings Bestrebungen der angestellten Chemiker, sich von den Berufsvereinigungen, die bisher ihr Interesse vertreten haben, loszulösen, da sie glauben, daß ihre Interessen dort nicht gewahrt werden. In den Chemical News[2]) ist ein Bericht über eine Versammlung der Chemical Technologists, einer Vereinigung, die anscheinend neuerdings zur Förderung der Bestrebungen der englischen Chemiker zur Besserung ihrer sozialen Stellung begründet worden ist, abgedruckt worden. In dem Vorsitzenden dieses „Institution of chemical Technologists", Herrn Oberst (?) Charles E. Cassal, hat sich Sir William Ramsay anscheinend einen sehr gelehrigen, den Meister an Roheit des Ausdrucks noch übertreffenden Schüler erzogen. In einer Einleitungsrede hat dieser Herr „Oberst" mit besonders hervorgehobener Bezugnahme auf die Ausführungen von Ramsay (vgl. S. 207) alle Ausdrücke der Pöbelpresse gebraucht, um seinen Zuhörern das Grausen vor

[1]) Vgl. dazu O. N. Witt, Chem. Ztg. **39** (1915) 181, Glund, Chem. Ztg. **39** (1915) 180 und W. Dederichs, Chem. Ztg. **39** (1915) 390; ferner Th. Diehl, Zeitschr. f. angew. Chemie **28** I. (1915) 309.

[2]) In den Nummern 2891—2894 vom 23. April 1915 bis 14. Mai 1915.

den scheußlichen Germans, die er „the most despicable nation" nennt, beizubringen, wobei er nicht vergißt hervorzuheben, daß seine Vereinigung rein englisch sei, während in den übrigen englischen chemischen Gesellschaften horribile dictu sogar Deutsche als Mitglieder seien. Man sollte es nicht für möglich halten, was für Vorstellungen die Londoner Hetz- und Pöbelpresse selbst in den sogenannten gebildeten Kreisen über die deutschen „Hunnen" durch ihre erfundenen Schauergeschichten erweckt hat[1]). Wundern muß man sich nur, daß gerade eine sonst so vornehme Zeitschrift wie die „Chemical News" (Herausgeber Sir William Crookes), ebenso wie sie als erste die Beschimpfungen Ramsays mit besonderem Behagen an der Spitze ihrer ersten Nummer vom Jahre 1915 abgedruckt hat, auch diesen Schimpfreden ihre Spalten ohne Kritik widmet. Noch mehr wundern muß man sich darüber, daß in einer Vereinigung, die zur Besserung der Lage der technischen Angestellten gegründet worden ist und die sich zu einer Besprechung der Lage der deutschen und englischen Industrie versammelt hatte, wenig oder gar nichts Sachliches über das Verhandlungsthema gesagt wurde, um so mehr aber über die Germans geschimpft worden ist. Einer oder zwei der anwesenden Chemiker haben allerdings das Klägliche dieser dort eingeschlagenen Methode empfunden und nicht mit ihren Ansichten darüber auch gegen den vorsitzenden Herrn Oberst zurückgehalten. Näher auf diese Verhandlungen an dieser Stelle einzugehen, lohnt nicht.

Wenn dieser Institution ihr Plan, die angestellten Chemiker von der Society of chemical Industry abzudrängen, gelingen sollte, so würde das wohl gerade den Bestrebungen der englischen angestellten Chemiker den Boden entziehen. Denn nur in einer Organisation, die alle Chemikerkreise umfaßt, kann jeder hoffen, seine Wünsche ohne Schädigung des Ganzen zu erreichen. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Amerikaner in geschickter Weise die Spaltung in „wissenschaftliche" und „technische" Chemikervereinigungen, wie sie leider bei uns eingetreten ist, vermieden haben und sehr schnell zu einer großen alle Interessenten umfassenden und daher sehr leistungsfähigen Organisation gelangt sind.

Den Schluß unserer Sammlung bilden die Mitteilungen, die in anderen Ländern: Amerika (Nichols XXIII. S. 337 und B. C. Hesse, XXIV. S. 345) sowie in Rußland (XXV. S. 383) und Italien (XXVI. S. 394), über die Verhältnisse der chemischen Industrie in diesen Ländern gemacht worden sind.

Berlin, 20. Juni 1915.

A. Hesse und **H. Grossmann.**

[1]) Siehe dazu die trefflichen Bemerkungen von Ormandy, S. 222.

I.

Englands Erwartungen im Wirtschaftskrieg.

Daß weite Kreise der englischen Industrie von dem Weltkrieg eine Vernichtung der deutschen Industrie erwartet haben, kann für den objektiven Beobachter der Ereignisse in den letzten Monaten nicht zweifelhaft sein. Einen weithin sichtbaren Ausdruck haben diese Hoffnungen gleich bei Kriegsbeginn auch in der wissenschaftlich hervorragenden Zeitschrift „The Engineer" gefunden, die in einer Reihe von längeren Aufsätzen eines nicht genannten Spezialkorrespondenten unter dem Titel „The War and the British Engineer"[1]) erschienen sind. Ähnliche deutschfeindliche Anschauungen finden sich auch in einer weiteren Artikelserie derselben Zeitschrift unter dem Titel „Competition with Germany in the iron and steel trade".

Soweit die Ausführungen ein allgemeines Interesse haben, sind sie im folgenden wörtlich wiedergegeben, während andere Teile nur auszugsweise angeführt werden. Es ist jedenfalls zu beachten, daß die folgenden Ausführungen als besonders charakteristische Dokumente für die Anschauungen in den führenden Industriekreisen Englands in der ersten Zeit des Krieges zu gelten haben.

Wie verblendet der Verfasser des Aufsatzes „The War and the British Engineer" gegenüber allem, was deutsch heißt, sein muß, geht schon aus der Tatsache hervor, daß er einleitend bemerkt, es sei nicht nur aus militärischen Gründen als höchst wahrscheinlich zu betrachten, daß ein Deutsches Reich in Zukunft nicht mehr existieren werde. Nicht nur aus militärischen Gründen, für die er sich nicht für zuständig erklärt, sei Deutschland dem Untergange geweiht, sondern weil die erhabenen Gefühle der Humanität dafür sprechen und weil es auch der Wunsch des deutschen Volkes sei, nicht mehr in

[1]) „The Engineer" in den Nummern vom 28. August S. 203—204, vom 4. September S. 226—227, vom 11. September S. 249, vom 18. September S. 282—283 und vom 25. September S. 304—305.

der gleichen Weise wie seit dreißig Jahren regiert zu werden. Polen soll unter russischer Herrschaft wiederhergestellt werden, und ähnlich sollen auch Bayern und Hannover und einige der anderen kleinen Staaten wieder als selbständige Staatskörper unter internationalem Schutz erstehen.

Nach diesen freundlichen Ansichten beeilt sich der Verfasser, die Methoden, durch die Deutschland und seine Industrie groß geworden sind, in Grund und Boden zu kritisieren. Es heißt da wörtlich: „Es ist wahr, daß die Deutschen ihren Handel nicht durch anständige Mittel erlangt haben können, da ja die Qualität ihrer Waren bekanntermaßen minderwertiger ist als die anderer Völker. Deutschland ist nicht damit zufrieden gewesen, darauf zu warten, daß es seiner Geschicklichkeit auf dem Weltmarkt gelingen könne, seinen Waren den Weg auf die Weltmärkte nach Verdienst zu erschließen, Deutschland hat vielmehr versucht, seinen Kunden mit unerlaubten und unfairen Mitteln die Waren aufzudrängen, und zwar sogar auch Kunden, die diese Waren gar nicht haben wollten. Bei diesem Vorgehen hat es aber jede Achtung und Liebe völlig verloren und es nur fertiggebracht, einen Handel ins Leben zu rufen, der, soweit die Maschinenindustrie in Frage kommt, ihm auch nur selten Vorteile gebracht hat, während anderseits dies Verhalten dazu Veranlassung gegeben hat, daß die Konkurrenten der Deutschen ihre Abnehmer verloren haben. Jetzt aber hat Deutschland sich selbst den Boden abgegraben, und zwar infolge dieses Krieges, der bereits den deutschen Kredit völlig erschüttert hat und der mit größter Wahrscheinlichkeit auch den deutschen Handel vernichten muß."

Der Verfasser des Aufsatzes ist sich allerdings auch klar darüber, daß der Krieg nicht nur den Handel Englands mit Deutschland und Österreich lahmlegen wird, sondern daß er auch die Konkurrenten Englands in Frankreich, Belgien, der Schweiz, Italien und in den Vereinigten Staaten stärken wird. Darüber aber solle man nicht in England klagen; hätte man doch keinerlei Ursache, in Zukunft andere Konkurrenten zu fürchten, wenn nur Deutschland genügend geschwächt werde, so daß jener unerwünschte und unfaire Handel endgültig aus der Welt verschwinde. Allerdings wendet sich der Verfasser auch gegen „den wilden Unsinn, der in den Tageszeitungen gerade jetzt über ‚The war against German Trade' geschrieben worden ist". Man leide jetzt geradezu unter einer Art von industriellem „Bluff", der völlig unangebracht sei. Die

Beseitigung Deutschlands werde unter keinen Umständen die Konkurrenz aufheben, sie werde aber die Atmosphäre des Handels und Verkehrs reinigen und ein anständigeres Verhalten im Handelsverkehr in die Wege leiten, und das sei unbedingt nötig.

Der Verfasser ist auch objektiv genug, die Fehler, welche die englischen Fabrikanten gemacht haben, scharf zu kritisieren. Er spricht von dem sprichwörtlichen Mangel an Interesse für die Organisation des Außenhandels, der für die Verluste der englischen Industrie in der Vergangenheit verantwortlich gemacht werden müsse, und er bekämpft jenen Geist des Pessimismus, der gerade unter den englischen Ingenieurfirmen während der ersten Tage nach der Kriegserklärung geherrscht habe. Es sei ja auf der Hand liegend, daß eine große Zahl englischer Firmen infolge der kolossalen Krise von ihrem altgewohnten Wege der Routine abgedrängt werde. Aber anderseits verschaffe der Krieg doch reichliche Arbeitsgelegenheit, denn die Aufträge, die man von England aus gewöhnlich nach Deutschland, Frankreich, Belgien, Österreich und der Schweiz vergebe, müßten doch jetzt in England zur Ausführung gelangen. So erscheine denn die Lage der englischen Maschinenindustrie im ganzen durchaus hoffnungsvoll und die Aussichten auf Erfolg in überseeischen Gebieten seien infolge des Übergewichts der englischen Flotte besonders günstig.

Der Verfasser hofft auch von dem Kriege, daß er die englischen Fabrikanten kräftig aufrütteln werde, und er erblickt gerade in dieser Aufrüttlung etwas besonders Wertvolles. Auch erwartet er eine verstärkte Nachfrage in England selbst für englische Fabrikate. Diese Aufrüttlung haben aber nicht nur die englischen Maschinenindustriellen notwendig, sondern England selbst, die Regierung, die Banken, die Schiffsreeder, die Gesetzgebung, die beratenden Ingenieure, die Kaufleute und der Mann aus dem Volke. Nur eine große Katastrophe könne diese Aufrüttlung in wirksamer Weise herbeiführen, und aus diesem Grunde erscheinen dem Verfasser die Leiden des Krieges für den einzelnen unwesentlich gegenüber den wertvollen Kompensationen, die der Allgemeinheit zum Nutzen gereichen werden.

Mit scharfer Kritik wird dann dem Feinde im eigenen Lande zu Leibe gegangen. Man ist objektiv genug, zu sagen, daß der schlimmste Feind der englischen Maschinenindustrie und ihres Außenhandels nicht der fremde Konkurrent gewesen ist, „wenn auch die bedenklichen deutschen Geschäftsmethoden der englischen Industrie stark

geschadet hätten". Der Hauptfeind Englands wohnt im eigenen Hause. Vor allem ist die englische Regierung der Erzfeind der Maschinenindustrie gewesen, weil sie es niemals begriffen hat, daß sie gegenüber einer solchen Industrie gewisse Verpflichtungen zu erfüllen habe. Industrielle Fragen sind niemals in verständnisvoller Weise behandelt worden, sondern als Parteifragen[1]), und die englische Regierung — und zwar sowohl das Auswärtige Amt wie das Handelsministerium und die Konsularbeamten — hat den englischen Fabrikanten nicht die genügende Unterstützung gewährt. Eine wirksame Abhilfe für diese Mißstände liege aber nur in der Industrie selbst. Es sei lächerlich, anzunehmen, daß eine Industrie mit einem Gesamtkapital von über 300 Millionen Pfund und über einer Million Arbeiter, die vielleicht fünf Millionen Menschen ernähre, nicht in der Lage sein könne, einer verständnisvollen Regierung, gleichgültig, welcher Partei sie angehöre, zu Gemüte zu führen, daß sie gegenüber einer solchen Industrie gewisse Verpflichtungen besitze, und daß sie alles tun müsse, was geeignet erscheine, dieser Industrie Nutzen zu bringen.

Industrielle Fragen müssen daher dem Niveau der Parteipolitik entzogen werden. Es darf nicht konservative oder liberale Maßregeln geben, sondern es müssen Maßnahmen sein, welche der Ingenieurtechnik angepaßt sind. Derartige Maßnahmen müssen durch die gesamte Industrie geschützt werden, gleichgültig, wie die politischen Überzeugungen der Industriellen beschaffen sind.

„Infolge der Anstrengungen der ‚Business League' und der ‚British Engineer's Association' ist in den letzten Jahren manches gebessert worden. Auch zeigt die Unterstützung der Industrie durch das Auswärtige Amt, das Kolonialamt und das Handelsministerium, daß man gewillt ist, der Industrie die Wege zu ebnen, um den Handel Deutschlands und Österreichs, den man England geraubt hat, wieder zurückzugewinnen. Allerdings werden auch diese Maßnahmen nicht als besonders wirksam gekennzeichnet. Es erscheine recht traurig, wenn man in den Zeitungen lese, daß man an jeden Konsul auf telegraphischem Wege und per Kabel Anweisungen gegeben habe, um sobald als möglich gewisse Handelsstatistiken vorzubereiten, welche eigentlich sofort zur Verfügung hätten stehen müssen und

[1]) Es ist bemerkenswert, daß auch in den Verhandlungen des englischen Parlaments (vgl. S. 236) darüber Klage geführt worden ist, daß auf dem Gebiete der Farbenindustrie technische Fragen rein parteimäßig behandelt werden.

welche, sofern man sie nicht besitzt, auf zuverlässige Weise erst in Monaten beschafft werden können. Trotzdem ist man angenehm davon berührt, daß die englische Regierung, wenn auch spät, endlich aufgewacht sei und ein gewisses Verantwortlichkeitsgefühl gegenüber dem Handel Englands beweise. Die Veröffentlichungen des Board of Trade mit ihren Statistiken erscheinen nützlich, obwohl ihr Mangel an Einheitlichkeit bei der Sammlung des Materials es ziemlich schwierig macht, daraus eine ausreichende Information zu gewinnen. Aber obwohl das Material sehr schnell vorbereitet worden sei, müsse anerkannt werden, daß der Gedanke selbst gesund sei."

Nach dieser nicht übermäßig begeisterten Lobpreisung der englischen Regierung wird die letztere vor allem scharf dafür gemacht, in Zukunft keinerlei Aufträge nach dem Auslande zu vergeben. Bisher habe man nämlich zum Schaden der englischen Industrie den unverzeihlichen Fehler begangen, vielfach große Aufträge an Deutschland zu vergeben, mit der höchst bedauerlichen Entschuldigung, daß die Deutschen „billiger" liefern. Es kann darauf verzichtet werden, die scharfe Kritik an diesen Maßnahmen der Regierung im einzelnen hier ausführlich wiederzugeben. Aber es muß noch hervorgehoben werden, daß man in dem zeitweiligen Aufenthalt fremder Arbeiter auf den englischen Werften und Arsenalen etwas höchst Verderbliches erblickt hat. „Es erscheine lächerlich, wenn die Regierung sage, daß diese Arbeiter dort nichts Wichtiges erfahren können, denn die ständige Berührung mit anderen Leuten genüge bereits, ihnen alle notwendigen Kenntnisse zu verschaffen, die sie gern haben möchten." (!) Es wird hier also gegen die deutschen Ingenieure und Vorarbeiter, die bisher in England sehr geschätzt waren, eine ziemlich unverhüllte Hetze betrieben und ziemlich deutlich der Vorwurf der Spionage gemacht.

Ferner aber wird auch der englische Konsument als Feind gegenüber den nationalen Interessen geschildert. Zwar hat die Regierung durch ihre Käufe im Ausland am stärksten in dieser Hinsicht gesündigt (the government is the greatest sinner in this respect), aber die Privaten befolgen das böse Beispiel ebenfalls. Allerdings kann man zugunsten der einzelnen mehr Entschuldigungen anführen. Jedenfalls sollte der Krieg die nationalen Empfindungen des ganzen Volkes derart kräftig beeinflussen, daß man die berechtigte Hoffnung hegen dürfe, den ausländischen Absatz nach England stark vermindern zu können.

„Der englische Fabrikant ist ferner noch sein eigener Feind, weil er die Mittel und Wege besitzt, um die Schwierigkeiten, die seinen Handel bedrohen, zu beseitigen, und weil er keinen Gebrauch von dieser Gelegenheit macht." Der Verfasser will nicht die abgenutzten Argumente wiederholen, daß die englischen Fabrikanten nicht genügend Umschau nach den Bedürfnissen ihrer Abnehmer halten, daß sie nicht genügend Agenten hinaussenden, daß sie die Sprache fremder Länder nicht beherrschen und daß sie keinen Kredit geben. Unter diesen Argumenten ist Richtiges und Falsches vorhanden, ebenso wie in den Anschauungen über den Wert der englischen Konsularberichte. Die Wahrheit über die Apathie des englischen Fabrikanten liegt darin, daß er immer noch in der Lage ist, einen gewinnbringenden Handel zu treiben. Er ist ja in der Vergangenheit vom Glück besonders verwöhnt worden. Man tadelt ihn, daß er keine besonderen Anstrengungen mache, seine Tätigkeit noch weiter auszudehnen. Aber der Grund, weshalb er so verfährt, besteht darin, daß er nicht gewillt ist, lange Kredite zu gewähren und sich anderen Bedingungen seiner fremden Konkurrenten anzupassen, und daß er weder die Unterstützung seiner Regierung noch die der Banken erfahren hat, um derartige Aufgaben zu übernehmen. Er ist sein eigener Feind, weil er bis jetzt sich nicht darum gekümmert hat, mit anderen in Verbindung zu treten, um sich die Hilfe der Regierung zu sichern. Diesem Mangel aber kann abgeholfen werden, und die neue Lage, die der Krieg gebracht hat, wird dazu führen, daß diese Gelegenheit auch ausgenutzt wird, eine günstige Gelegenheit, wie sie niemals zuvor und wahrscheinlich auch niemals wieder bestanden hat und bestehen wird.

Englands Handel in der Vergangenheit. „In jenen goldenen Tagen der Vergangenheit, die tatsächlich noch nicht so weit zurückliegen, hatte England praktisch ein Monopol im Welthandel mit Produkten der Ingenieurtechnik. Tatsächlich haben viele der englischen Fabrikanten bis zur Gegenwart so glänzende Geschäfte gemacht, daß sie es gar nicht gemerkt haben, daß England jetzt nicht mehr eine Monopolherrschaft auf diesem Gebiet ausübt. Diese glücklichen Firmen haben zwar auch, wie alle übrigen, die Gewohnheit, darüber Klagen anzustimmen, daß sie nicht genügend hohe Preise erzielen könnten, daß die Arbeiterlöhne unerhört hoch seien, und daß sie auch allzu hoch besteuert werden. Alle diese Argumente sind zwar wahr, aber sie können trotzdem die Tatsache nicht widerlegen, daß im ganzen die englischen Maschinenfabriken zu den gewinnbringendsten Unternehmungen gehören.

Als der Verfasser kürzlich bei einer Unterhaltung mit dem leitenden Direktor einer gut angesehenen, aber keineswegs besonders großen Maschinenfabrik sprach und ihn fragte, warum er sich nicht der Mühe unterziehe, gewisse Aufwendungen zu machen, um seine Produktion und seine Einnahmen zu erhöhen, antwortete dieser: „Warum sollte ich wohl, in den letzten 27 Jahren hat mein Einkommen niemals unter 12 000 £ pro Jahr betragen.“ In der Tat: warum sollte er wohl anders verfahren? Der Verfasser gesteht, daß auch er keine andere Antwort in dieser Frage finden könne. Finde man doch im allgemeinen in England nicht jene fieberhafte Liebe, das Geld um des Geldes willen aufzuspeichern, ein Verhalten, das in so hohem Grade den Anstoß zu der rapiden Entwicklung und manchmal auch zu dem gleich schnellen Niedergang mancher Firmen in den Vereinigten Staaten gegeben habe.

Der Engländer liebt im allgemeinen nicht das Geld um des Geldes willen. Wenn er so viel Geld hat, um sich alle Annehmlichkeiten des Lebens bei einem genügend großen Einkommen zu verschaffen, wie es seinen Idealen entspricht, so ist sein Ehrgeiz als Geschäftsmann gestillt. Allerdings wird ein solcher Mann häufig noch tätig bleiben, und zwar noch lange, nachdem er die von ihm gewünschte Stellung errungen hat, aber er tut das nur aus dem Grunde, weil das Geschäft seine zweite Natur geworden ist. Sein persönlicher Einfluß wirkt auf die jüngeren Kollegen zügelnd, denn in neun von zehn Fällen fühlt er nur eine geringe Veranlassung, ein weiteres Risiko zu übernehmen, um seine Gewinne zu steigern und sie gleichzeitig aufs Spiel zu setzen.

Natürlich gibt es Hunderte von Maschinenfabriken, die nicht so günstig gestellt sind und deren Existenz einen langen Kampf darstellt. Aber Firmen, denen es ganz vorzüglich geht, gibt es doch in genügender Anzahl, um jede rapide Entwicklung fernzuhalten, welche in den Vereinigten Staaten und in Deutschland so stark hervorgetreten ist. Diese Tatsache ist auch geeignet, jene Tendenzen zum Zusammenarbeiten einzelner Fabrikanten im Dienste der nationalen Industrie zu entmutigen, obwohl dieses Zusammenarbeiten allein die englischen Fabrikanten dazu befähigen kann, die Schwierigkeiten zu beseitigen, die den Fortschritt der englischen Industrie immer gehindert haben.

Die englischen Maschinenfabriken sind in der glücklichen Lage gewesen, den Handel zu besitzen, während es die Aufgabe ihrer fremden Konkurrenten gewesen ist, sie aus dieser beneidenswerten Stellung herauszuwerfen. Die englischen Firmen haben sich

im allgemeinen damit begnügt, den Bedürfnissen der normalen Märkte im In- und Auslande Genüge zu leisten, aber sie sind nicht geneigt gewesen, ein schnelleres Tempo einzuschlagen. Hingegen sind die fremden Konkurrenten genötigt gewesen, um auf dem englischen Markt ihren Absatz zu ermöglichen, sich scharf umzuschauen, die Preise herabzusetzen, Kredite zu gewähren usw., um nur die Kundschaft zu gewinnen.

Bevor unsere Konkurrenten hoffen konnten, England aus seiner starken Stellung im Handel zu vertreiben, mußten sie sich vor allem die Unterstützung ihrer Regierungen sichern und die Förderung durch Banken, Eisenbahnen und Schiffahrtsgesellschaften, Kaufleute und sonstige öffentliche und private Hilfsmittel, die zur Förderung ihres Unternehmens dienen konnten. Zu diesem Zwecke gründete man mächtige Vereinigungen, die von den Regierungen als Handelsvertretungen anerkannt wurden, und auf diese Weise ist es den Vereinigungen gelungen, ihre eigenen Regierungen zu Taten zu bewegen."

Der Einfluß des Kaisers. „In Deutschland befand sich der Fabrikant in der besonders glücklichen Lage, einen Herrscher zu besitzen, dessen Ehrgeiz und persönliche Eitelkeit seinen Unternehmungen besonders zu Nutzen gereichte. Wie groß auch die Fehler Wilhelms II. sein mögen, in seiner Bereitwilligkeit, die industriellen Handelsinteressen Deutschlands zu unterstützen, hat er niemals geschwankt."

Die übrigen Ausführungen über den Einfluß des Kaisers auf die industrielle Entwicklung Deutschlands sind zu unsinnig, um hier im einzelnen wiedergegeben zu werden. Natürlich fehlt auch nicht die kindliche Bemerkung, daß „der Kaiser ein weit despotischeres Regiment über sein Volk ausgeübt hat, als irgendein anderer Monarch in Europa, den Zaren mit eingeschlossen". Ganz merkwürdig berührt auch die Angabe, wonach es dem Kaiser sogar gelungen sein soll, die Handelsinteressen des Vaterlandes dadurch zu fördern, daß er die verschiedenen englischen Regierungen geradezu hypnotisiert hat, ihm willfährig zu sein. Aus diesem Grunde wurden in den Berichten des Foreign Office in systematischer Weise alle Bemerkungen in den Konsularberichten beseitigt, die Deutschland hätten Schaden bringen können, das heißt also: die einzige Information in diesen Berichten, die für die englischen Fabrikanten von Wert gewesen wäre, wurde beseitigt!!!

Die Konkurrenz Frankreichs. „Frankreich machte zuerst den englischen Maschinenfabriken im Überseehandel Konkurrenz, aber diese Konkurrenz war in den ersten Jahren nicht allzu stark fühlbar. Frankreich begnügte sich, seinen Zolltarif genügend zu erhöhen, um die Einfuhr aus dem Auslande zu unterbinden, und aus diesem Grunde hatten

die französischen Firmen lange Zeit genügend Arbeit mit der Befriedigung der inländischen Aufträge. Aus dem Auslande wurden nur vereinzelt solche Aufträge angenommen, wie sie gerade zufällig hereinkamen. Dieses Verhalten wiegte uns (die Engländer) gewissermaßen in ein Gefühl der Sicherheit ein. Obwohl seit neuerer Zeit einige der größeren französischen Firmen sich auch mit dem Außenhandel befaßt haben und sicherlich eine Reihe von Aufträgen übernommen haben, die sonst England zugute gekommen wären, so hat sich doch nichts ereignet, worin sich die französischen Handelsmethoden von den sonst üblichen unterschieden hätten. Der französische Wettbewerb ist immer ein fairer gewesen, obwohl Frankreich im Wirtschaftskampfe sich aller legitimen Hilfsmittel bedient hat, die ihm erreichbar waren. Es würde deshalb unvernünftig sein, wenn man sich über die Methoden der französischen Konkurrenten beklagen würde. Allerdings haben wir in England immer darüber Klage geführt, daß Frankreich nicht unsere Politik der ‚offenen Tür' angenommen habe; aber es ist unverständlich, wie irgend jemand in England erwarten kann, daß Frankreich oder irgendein anderes Land unvernünftig genug sein kann, um eine solche Politik anzunehmen, wenn es nicht dazu genötigt ist. Hierdurch würde Frankreich seinen eigenen Interessen in jeder Weise geschadet haben. Es gibt nur eine einzige Methode, um andere Länder dazu zu veranlassen, die Politik der offenen Tür anzunehmen, wenn England nämlich droht, die Türen des englischen Weltreichs zu verschließen, sofern man sie nicht den Engländern öffnet. Es soll unentschieden bleiben, ob eine solche Maßregel gut oder schlecht sein würde, aber da England sie nicht angenommen hat, so hat man auch kein Recht, darüber ärgerlich zu sein, weil andere Länder dem englischen Beispiel nicht gefolgt sind.

Frankreich ist stets auf gewissen Spezialzweigen ein ernster Konkurrent Englands gewesen, weil die Qualität seiner Maschinen, mit denen es andere Länder versorgt hat, allgemein eine gute gewesen ist. Wir haben daher durchaus Grund, dafür dankbar zu sein, daß Frankreich sich bis jetzt nicht bemüht hat, mit allen Kräften die Förderung des Ausfuhrhandels zu begünstigen."

Die Vereinigten Staaten. „Die Vereinigten Staaten traten erst weit später als Konkurrenten auf dem Weltmarkt auf, da die Industriellen in Amerika lange Zeit genügend Beschäftigung hatten, um für die Bedürfnisse ihres unermeßlichen Reiches zu sorgen. Amerika erfand aber jene Politik des ‚dumping', welche die englischen Industriellen

zu stark belästigt hat. Wie die Politik der ‚verschlossenen Tür' ist aber auch dieses Verfahren vom amerikanischen Standpunkt aus eine durchaus einwandfreie und gesunde Geschäftspolitik; ihre Wirkungen hätten sich für den englischen Handel noch weit verderblicher bemerbkar gemacht, wenn die amerikanischen Fabrikanten nicht sehr oft den Fehler gemacht hätten, eine große Menge Schundwaren um jeden Preis auszuführen. Die englischen Firmen können den amerikanischen Konkurrenten sehr dankbar sein, daß sie bis auf den heutigen Tag es verabsäumt haben, vor allem hochqualifizierte Waren, die denjenigen Frankreichs und Englands gleichkämen, herzustellen, und daß vor allem ihre Exportwaren bei weitem nicht so gut sind wie die Produkte, welche sie im eigenen Lande verbrauchen."

Deutsche Handelsmethoden. „Als Deutschland anfing, seinen Außenhandel zu fördern, nahm es gleichzeitig die Politik der ‚verschlossenen Tür' und des ‚dumping' an. Deutschland richtete jenes System langer Kredite und niedriger Preise ein, jenes System der Bestechung der Beamten, der diplomatischen Einschüchterung, der Beeinflussung der Presse, der Fälschung von Fakturen, und Deutschland begann auch jene Kampagne der Herabsetzung gegenüber seinen Konkurrenten. Dieses System kennt man heute in der ganzen Welt. Einer der schlimmsten Charakterzüge der deutschen Handelspolitik ist auch jene Methode der Vereinigung deutscher Industrieller mit den Fabrikanten anderer Länder gewesen, um Preise und Bedingungen auszugleichen, und dann von jenen Verabredungen im geheimen zurückzutreten, denen man allgemein zugestimmt hatte.

Diese deutschen Methoden haben allmählich die Atmosphäre des Überseehandels in Produkten der Ingenieurtechnik vergiftet und die Stellung der Fabrikanten derjenigen Länder von Grund aus erschüttert, welche bestrebt waren, ihren Handel auf legitime Grundlagen zurückzuführen.

Warum aber handelt ihr britischen Fabrikanten nicht ebenso wie die deutschen? Schaut doch auf ihre Energie, auf ihre unermüdliche Beharrlichkeit, ihre Unternehmungslust, so sprechen jene oberflächlichen Kritiker des englischen Industriellen. Möge uns der Himmel davor bewahren, daß wir etwas Ähnliches tun sollten! Es ist nicht nur jene Unehrenhaftigkeit (dishonesty), welche die deutschen Methoden unerwünscht erscheinen läßt, es ist auch jene höchst ungesunde Politik, die sich schließlich vom praktischen Standpunkt aus als ein Fehlschlag erweisen

muß. In ihren wahnsinnigen Anstrengungen, auswärtige Geschäfte zu machen, die durchaus ungesund waren, weil sie nicht auf einwandfreien Grundlagen aufgebaut wurden, hatte Deutschland sich bis zum Rande des Bankrotts bereits vor dem Kriege gebracht. Wenn eine Veranlassung für Deutschland bestand, um den Krieg zu beginnen, so war es die, in den eroberten Ländern enorme Kontributionen zu erheben; denn darin bestand das einzige Mittel, den völligen Zusammenbruch jenes kolossalen Kreditsystems zu vermeiden, das Deutschland so eifrig und mit so viel Scharfsinn aufgebaut hatte.

Obwohl die Wirkung dieses künstlichen Gebäudes darin bestand, den deutschen Handel zum Schaden des Handels anderer Länder enorm zu vermehren, so hat sich ein derartiger Handel im allgemeinen für die deutschen Industriellen nicht als besonders rentabel erwiesen, sofern die Industriellen nicht gleichzeitig auch selbständige Bankiers waren. Die Bankiers machten nämlich das Geschäft und erhielten naturgemäß den Hauptgewinn.

Wenn man weiterhin das Verfahren betrachtet, wodurch Deutschland seine Aufträge aus dem Ausland erhalten hat, so ergibt sich folgendes.

Bei Barbezahlungen ist es die deutsche Praxis gewesen — und zwar besonders in England oder in Konkurrenz mit englischen Fabrikanten —, niedrigere Preise zu stellen, wie gering auch immer die anderen Preisanerbietungen oder die Produktionskosten sich stellten. Deutschland hat zu wiederholten Malen auch unter schweren Verlusten Aufträge erhalten, wo es sich in Konkurrenz mit England befand. Das ist eine ganz sicher festgestellte Tatsache, deren sich die deutschen Firmen selbst zu wiederholten Malen gerühmt haben (that is an established fact, of which the German firms themselves have boasted over and over again)."

Es folgen nun einige angeblich besonders für die Deutschen charakteristische Beispiele, wo deutsche Firmen durch Preisunterbietungen die englischen Fabrikanten aus dem Felde geschlagen haben. Die Beispiele beziehen sich auf England, Südafrika und auf China, wo die Engländer durchaus nicht immer besonders schüchtern gegenüber fremden Konkurrenten zu Werke gegangen sind[1]).

Die armen Chinesen sollen besonders von den Deutschen übers Ohr gehauen worden sein, was bei den englischen Kaufleuten niemals vorgekommen sein soll! Auch hier wird auf die Unterstützung der Industrie durch die Banken aufmerksam gemacht und auf die Gefahr eines derartigen

[1]) Siehe besonders W. Matschoß in dem Aufsatz „Engländer und deutscher Wettbewerb in China" in Heft 11 des VI. Jahrgangs der Zeitschrift „Technik und Wirtschaft".

Verfahrens hingewiesen; denn es sei doch in solchen Ländern immerhin höchst fraglich, ob die Schuldner in der Lage sein würden, den Forderungen der Gläubiger nachzukommen. Die Gefahr einer solchen Methode ist bewiesen durch die Tatsache, daß die deutschen Banken viele Millionen Pfund Sterling den Chinesen geliehen haben, und es ist angeblich schwer zu ersehen, wie sie jene Gelder werden zurückerhalten können, sofern Deutschland nicht in diesem Kriege siegen würde. Die bedenklichen Geschäftsmethoden der Deutschen haben jedenfalls nach dem englischen Urteil die deutschen Kaufleute dazu befähigt, sich einen besonders großen Teil des Geschäfts zum Schaden der anderen Nationen zu sichern.

Die Zukunft. „Wenn das Ergebnis dieses Krieges darin bestehen wird, daß das deutsche Kreditsystem zusammenbricht, so werden einige der Länder, welche ähnliche Methoden zu befolgen versucht haben, ohne Zweifel ihre Politik ändern. Es wird so auch möglich sein, im Überseehandel wieder zu den einwandfreieren Methoden der Vergangenheit, die allgemein gültig waren, bevor die deutschen Methoden üblich waren, zurückzukehren. Die Aussichten für englische Ingenieure werden dann wesentlich verbessert sein, wenn die Maschinen wieder nach ihrem wahren Werte zum Verkauf gelangen werden.

Man muß jedoch nicht glauben, daß die Zerstörung Deutschlands als Konkurrent die Konkurrenz überhaupt aufheben wird. Wir können höchstens erwarten, daß dieses unfaire Element im Überseehandel verschwindet.

Von den steigenden Aufträgen, die wir in England in einer unmittelbaren Zukunft erhalten werden, und von den Verhältnissen während des Krieges soll in einem anderen Aufsatze die Rede sein, aber man muß sich darüber klar sein, daß nach dem Kriege, wenn es für Frankreich und Belgien wieder möglich sein wird, am Weltmarkt mit Verkäufen und Ankäufen zu erscheinen, die Leistungsfähigkeit der Industriellen in beiden Ländern gestärkt sein wird (? Die Übersetzer). So sollte es auch sein, und infolge des Zuwachses, welcher beiden Ländern durch die Einverleibung von deutschen Gebieten hoffentlich infolge des Krieges zukommen wird, werden viele der jetzt vorhandenen deutschen Fabriken in Wahrheit nur unter einer anderen Flagge weiterarbeiten.

Weiter wird auch die Produktivkraft des Volkes in jenen Gebieten, wie auch die Landkarte von Europa mit Rücksicht auf deutsches Gebiet verändert werden mag, und ob diese Völker in Zukunft Deutsche genannt werden oder sonstwie, die gleiche

bleiben, und man darf vernünftigerweise wohl annehmen, daß die Fabriken, welche zerstört werden, bald wieder hergestellt sein dürften oder daß andere an ihrer Stelle erstehen werden.

Einen dauernden Erfolg in der Unterdrückung dessen, was wir deutsche Konkurrenz nennen, wird aber die Beseitigung jener Methoden der deutschen Regierung herbeiführen und die Erschütterung ihres finanziellen Kredits. Die Beseitigung der Regierung wird Deutschland die Macht nehmen, seinen Einfluß in den schwächeren Ländern im Handelsverkehr aufzudrängen. Das ist eine der wichtigsten Waffen in der Vergangenheit gewesen. Ohne Geld und ohne Kredit wird Deutschland nicht mehr in der Lage sein, jene langen Zahlungsbedingungen zu gewähren, welche dem Handel seiner Konkurrenten so schädlich gewesen sind.

Ebenso wie Deutschland infolge seiner Diplomatie die Freundschaft aller Länder in der Welt verloren hat, so haben die deutschen Methoden im Handelsverkehr es bewirkt, daß es von Herzen verabscheut wird (cordially detested), und zwar nicht nur von seinen Konkurrenten, sondern auch von seinen Kunden. Deshalb hat Deutschland auch jenes Unglück in politischer und kommerzieller Hinsicht erfahren. Aus diesem Grunde ist es auch nicht imstande gewesen, seinen Waren einen Absatz zu verschaffen ohne Erleichterungen und Vorteile, welche Deutschlands Konkurrenten nicht zu gewähren brauchen, die aber für das englische Geschäft sich als sehr verhängnisvoll (disastrous) erwiesen haben.

Einige andere europäische Länder haben in ihrem Handelsverkehr ähnliche Gewohnheiten befolgt, obwohl sie als Konkurrenten von geringerer Bedeutung gewesen sind. Belgien ist natürlich ein bedeutender Konkurrent für die englischen Maschinenfabriken im Überseehandel gewesen. Es ist jetzt nicht die Zeit, etwas Ungünstiges über Belgien zu sagen! denn es gibt wohl keinen englischen Fabrikanten, der diesen Namen führen darf, und der nicht darüber erfreut sein würde, wenn Belgien wiederum in den vollen Besitz seiner industriellen Macht gelangen würde. Gewisse belgische Firmen haben zwar, wie man zugeben muß, etwas unter dem Zauber des deutschen Einflusses und im Zusammenarbeiten mit Deutschland einige jener verwerflichen Methoden angenommen. Aber man kann wohl annehmen, daß, wie auch das Ergebnis dieses Krieges sein wird, das deutsch-belgische Zusammengehen der Vergangenheit angehören wird.

Belgien wie Frankreich sind Konkurrenten, die gute Waren liefern, und wir neiden beiden Ländern nicht ihre Erfolge."

Nach dem Kriege. „Wenn man die künftige Lage der englischen Ingenieurfirmen nach dem Kriege schildern will, so muß man eine Reihe von Tatsachen als gegeben annehmen. Vor allem muß man annehmen, daß Deutschland völlig geschlagen wird (badly beaten), und zwar so vollständig, daß es nicht mehr in der Lage sein wird, die Friedensbedingungen zu diktieren, und daß es als eine politische Macht in der Welt für lange Zeit zu existieren aufhören wird!!!"

Die wilden und unzusammenhängenden Artikel, welche ihren Weg in die Presse gefunden haben und sich mit der Vernichtung des deutschen Handels beschäftigen, sind zu bedauern. Diese oberflächlichen Enthusiasten, welche über den deutschen Handel schreiben, der in unsere Hände fallen soll, scheinen nichts davon zu wissen, daß, selbst wenn wir diese Millionen Deutsche getötet haben, die nach jener charakteristischen und unmenschlichen Prahlerei der Kaiser gern geopfert haben würde, und selbst wenn wir das Wort ‚Deutschland', d. h. das Deutsche Reich, wie wir es jetzt kennen, von der Landkarte ausgestrichen haben, daß alle diese Taten durchaus nicht gleichzeitig die industrielle Leistungsfähigkeit jenes Volkes vernichtet haben werden, welches man jetzt als das deutsche Volk bezeichnet.

Ich glaube nicht, selbst wenn es möglich wäre, daß es von einem höheren Gesichtspunkt aus wünschenswert erscheinen würde, daß wir uns bemühen sollten, so zu verfahren. Ich beabsichtige jedenfalls zu zeigen, daß ein solches Bestreben scheitern wird. Das Land wird auch dann vorhanden sein und ebenso seine Hilfsquellen. Die Vernichtung Deutschlands und die Tötung einer Million Deutscher mehr oder weniger wird die Produktivkraft des Landes oder die industrielle Leistungsfähigkeit des Volkes, das künftig in jenen Gebieten wohnen wird, durchaus nicht wesentlich herabmindern.

Es ist als eine Tatsache anzunehmen, daß eine der grundlegenden Friedensbedingungen darin bestehen wird, daß die verbündeten Mächte es dem neuen Deutschland unmöglich machen werden, sich für den Krieg für künftige Generationen hinaus auszurüsten und vorzubereiten. Die Industrie in Deutschland würde dann sich weit schneller entwickeln als

jetzt, wo der größere Teil der männlichen Bevölkerung damit beschäftigt ist, in den besten Lebensjahren sich dem Militärdienste zu widmen. Die Beendigung des Krieges wird es mehr Menschen ermöglichen, sich an der Entwicklung der Industrie zu beteiligen, als wir und unsere Verbündeten während der Feindseligkeiten töten werden. Mit anderen Worten: die Beseitigung des Deutschen Reiches und Deutschlands als einer Nation wird dem deutschen Volke den größten Nutzen bringen, den man sich überhaupt denken kann. (The elimination of Germany as a nation will confer the greatest benefit on the German race that is possible to conceive.) Es gibt keinen Deutschen — ich spreche natürlich von den gewöhnlichen Geschäftsleuten und den Handwerkern —, der nicht imstande sein würde, unter einer anderen Herrschaft besser für sich zu sorgen. Das ist tausendmal bewiesen worden. Aus diesem Grunde werden die Bewohner, unter welcher Herrschaft sie sich auch befinden mögen, schließlich in einer besseren Lage sein, um auf dem Weltmarkt auf anständigen Grundlagen in Konkurrenz zu treten, als es bisher die Deutschen unter ihrem Regiment der Militärtyrannei gehabt haben.

Das scheint natürlich auch etwas bedenklich, denn es sieht fast so aus, als wenn wir unseren Konkurrenten noch stärken, anstatt ihn zu vernichten. Das wird in der Tat der Fall sein, aber wir haben dann auch den Trost, daß Deutschlands schneller Aufschwung im Handelsverkehr nicht unanständigen Mitteln sein Dasein verdankt. Die Vernichtung des deutschen Kredits, welche bereits durch den Krieg auf viele Jahre und höchstwahrscheinlich für Generationen hinaus bewirkt worden ist, läßt es zweifellos erscheinen, daß die Macht der Bewohner des neuen Deutschlands, wie geschickt sie auch in der Industrie und im Handel sich erweisen werden, nicht ausreichen wird, um weiterhin den Verkauf der deutschen Waren mit Hilfe von diplomatischem Zwang und Bankunterstützung zu bewirken.

Erstens wird das neue Deutschland die Kriegskosten Deutschlands selbst und die Entschädigungen, welche die Verbündeten zu verlangen haben, bezahlen müssen. Deutschland nimmt an, daß der Krieg täglich 60 Millionen Mark kostet, und daß außerdem durch das Aufhören des Außenhandels ein weiterer Verlust von 60 Millionen Mark entsteht. Österreichs Ausgaben können nicht geringer als 60 Millionen Mark sein, und daher stellen sich die Gesamtausgaben beider Länder auf 180 Millionen Mark pro Tag. Ferner werden diese Länder auch die

Kriegskosten Frankreichs, Rußlands, Englands, Belgiens, Montenegros, Serbiens und Japans und vielleicht noch einiger anderer Länder (!) zu bezahlen haben. Wenn man nach einer vorsichtigen Berechnung die Gesamtkosten auf 320 Millionen Mark annimmt, so ergibt sich immerhin ein recht bemerkenswerter Betrag (a very respectable bill)! Unter diesen Voraussetzungen würden die Gesamtaufwendungen Deutschlands und Österreichs bei einem Kriege von 6 Monaten bereits etwa 100 Milliarden Mark betragen, wobei die Hunderte von Millionen Entschädigungen für Verwüstungen noch nicht mitgerechnet sind.

Eine so riesenhafte Summe kann von zwei bankrotten Staaten nur erhoben werden, wenn man die Bezahlung auf eine sehr lange Periode verteilt. Die Verbündeten werden deshalb nicht nur die politischen und militärischen Einrichtungen Deutschlands und Österreichs, sondern auch die Finanzen, die Industrien und den Handel dieser Länder zu übernehmen haben.

Wenn man annimmt, daß wir die industrielle Entwicklung in Deutschland unmöglich machen, so werden zwei Tatsachen eintreten: das Land wird nicht imstande sein, die Kriegskosten zu bezahlen, und die industrielle Bevölkerung wird nach einem Lande mit günstigeren Lebensbedingungen auswandern, wo ihre Fertigkeiten in Konkurrenz gegen uns (d. h. die Engländer) ausgenutzt werden können. Diese Fähigkeiten werden nicht zu Grabe getragen werden, und wir wissen wohl, daß der Deutsche — und zwar sowohl als Arbeiter wie in einer anderen Stellung — vorzüglich auf fremdem Boden Erfolg hat.

Ich habe sagen hören, daß die Verbündeten in Wiedervergeltung gegen die wüsten Vernichtungen der Deutschen alle Maschinenfabriken und industriellen Anlagen im „Vaterland“ in die Luft sprengen sollen (blow up). Eine derartige Politik würde ohne Zweifel entschuldbar sein, und ich gestehe, daß ich nur wenige Tränen vergießen würde, wenn Essen und andere Zentren, wo Kriegsmaterial hergestellt wird, himmelhoch in die Luft gesprengt würden. Ähnlich sollten auch die Werften geschlossen werden. Die Handelsschiffahrt sei verpfändet, und diejenigen Schiffe, welche noch deutsches Eigentum nach dem Kriege bleiben, werden ohne Zweifel zum Teil als Bezahlung für die Schulden übernommen werden. Man sagt auch, daß die ganze deutsche Seeküste annektiert werden soll, und wenn das der Fall ist, so wird die Schiffsbauindustrie eines natürlichen Todes sterben. Aber wahrscheinlich wird jemand anders diese

Seeküste besitzen, und die Werften, welche jetzt zu Deutschland gehören, werden dann unzweifelhaft dazu dienen, Schiffe zu bauen. Daher wird die Konkurrenz im Schiffsbau nicht vernichtet werden.

Wenn man einen Baum vernichten will, so muß man seine Wurzeln angreifen. Weil wir nicht die industriellen Wurzeln Deutschlands zerstören können, ohne daß wir dieses Land und alles, was darin ist, auf den Boden der See versenken, deshalb können wir das Land industriell nicht vollständig vernichten. Wir können aber verhindern, daß ein Baum Früchte bringt, indem wir seine Zweige von Zeit zu Zeit zurechtstutzen. Nur auf diesem Wege können wir Deutschlands Industrie und Handel zurückdrängen. Der Zweig des Industriebaums, der die meisten Früchte bringt, ist der Kredit. Diesen Zweig hat Deutschland selbst nach eigenem Willen durch den Krieg abgesägt. Ein anderer Zweig ist Wohlwollen und Zuneigung (goodwill). Diesen Zweig hat Deutschland ebenfalls selbst zerstört. Es hat sich derartig den Haß der ganzen Welt zugezogen, daß man sagen kann, niemand wird auf viele Jahre hin von Deutschland etwas kaufen wollen, was er wo anders auch unter mehr oder weniger ähnlichen Bedingungen erlangen kann. In Zukunft wird Deutschland jedenfalls nicht mehr imstande sein, mit seinen Preisen so stark wie in der Vergangenheit zu unterbieten.

Am wenigsten wird in Zukunft irgendein Land in der Welt, abgesehen von den Vereinigten Staaten in Amerika, eine Einwanderung von Deutschen wünschen, und aus diesem Grunde bin ich davon überzeugt, daß es die verständigste Politik für unsere Verbündeten sein wird, wenn sie es den Deutschen ermöglichen, in ausreichender Menge zu Hause alles herzustellen, um dort zu leben und im Laufe der Zeit auch die Kriegsentschädigungen zu bezahlen.

Glücklicherweise haben die Deutschen lange die Gewohnheit gehabt, hohe Steuern für die Erhaltung ihrer kolossalen Armee und Marine zu erheben; deshalb wird die Auferlegung ähnlich großer oder noch größerer Lasten nicht so schwer wiegen, wie dies bei anderen Ländern der Fall wäre, und diese Steuern, welche bisher für militärische Zwecke und für die Kriegsmarine verwandt worden sind, können jetzt dafür bestimmt werden, um die Zinsen für die Kriegskosten zu bezahlen.

Weiter werden jene großen Summen, welche bisher die Regierung für die Unterstützung der deutschen Handelsschiffahrt bezahlt hat, ge-

spart werden, da es keine deutsche Handelsflotte, die unterstützt werden soll, mehr geben wird. Eine Zeitlang wird natürlich der Außenhandel stark vermindert sein, nicht nur wegen der Unbeliebtheit bei den Käufern in der ganzen Welt, sondern weil Deutschland auch nicht imstande sein wird, jene Krediterleichterungen zu gewähren, welche es bisher ermöglicht haben, ihm jeden Anteil am Außenhandel zu verschaffen, der zu günstigen Preisen gesichert worden ist. Noch wichtiger ist aber die Tatsache, daß Deutschland niemals mehr in Zukunft in der Lage sein wird, seine Konkurrenten im Preise zu unterbieten.

Was aber immer aus Deutschland werden mag, das neue Deutschland wird nicht mehr imstande sein, seine arbeitenden Klassen zu unterdrücken und schlecht zu bezahlen. Die Sozialisten in Deutschland sind der Zahl nach weit stärker gewesen als in irgendeinem anderen Lande in Europa, und ihre Macht ist nur dadurch unwirksam gemacht worden, weil jenes System des ‚Militarismus' vorhanden ist, welchem die Welt unter allen Umständen ein Ende zu bereiten entschlossen ist. Dann werden die Löhne der Arbeiter in dem neuen Deutschland denjenigen in anderen weißen Ländern entsprechen. Das allein wird schon den Preis der deutschen Waren erheblich erhöhen.

Es gibt aber noch eine andere Tatsache, die dazu führen wird, die deutschen Preise denjenigen anderer Länder zu nähern, nämlich die Übertragung der deutschen Finanzen, der Eisenbahnen usw. in die Hände von Ausländern, deren Aufgabe es sein wird, die Kriegskosten nach und nach einzutreiben. Dann werden Deutschlands Waren für den Export nicht mehr von den Fabriken nach der See zu rein nominellen Tarifen geführt werden können, und noch weniger werden die Schiffe der fremden Nation Veranlassung haben, Deutschland billigere Raten zu gewähren als anderen Ländern.

Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß, selbst wenn Deutschlands Exportmöglichkeiten auf viele Jahre hinaus bedeutend herabgedrückt werden, es der deutschen Maschinenindustrie während dieser Zeit notwendigerweise an Arbeit fehlen wird. Bis jetzt haben die Verbündeten deutsches Gebiet noch nicht in größerem Umfange betreten, vor allem an den Westgrenzen. Aber die Zeit muß kommen, wo auch das eintreten wird, und ohne daß Deutschlands Feinde rücksichtslos die deutschen Schätze zerstören, so ist doch eine umfangreiche Zerstörung der Eisenbahnen, Brücken, Gebäude und industriellen Anlagen unvermeidlich in

den Gebieten, wo große Heere kämpfen. Die deutschen Ingenieurfirmen werden daher lange Zeit hindurch viel Arbeit haben, um die Heimat, das ‚Vaterland', wieder in Ordnung zu bringen und für die eigenen Bedürfnisse zu sorgen.

Wer aber soll jene kolossalen Verwüstungen vom ingenieurtechnischen Standpunkt aus, welche die Deutschen in Belgien im ganzen Lande begangen haben, wieder gutmachen? Deutschland wird natürlich dafür zu zahlen haben, aber wenn es unfähig ist, die Kriegsentschädigung aufzubringen, so liegt kein Grund vor, warum es nicht einen Teil dieser Schäden mit eigenen Kräften wieder gutmachen sollte, die es in Belgien und in Nordfrankreich verursacht hat.

Was also soll mit dem deutschen Ausfuhrhandel in Zukunft werden? Nach der allgemeinen Ansicht beträgt der Wert dieses Handels ungefähr 8 Milliarden Mark jährlich. Davon entfallen ungefähr 20 % auf die Produkte der Maschinenindustrie. Für diese verhältnismäßig kleine Einnahme hat Deutschland schwer gezahlt. Denn der deutsche Ausfuhrhandel der Maschinenindustrie ist ebenso wie der Besitz der deutschen Kolonien als ein außerordentlich kostspieliger Luxus zu bezeichnen. Die einzige Entschuldigung für diese unermüdliche Energie, jener kolossale Aufwand und Scharfsinn, der zur Begründung dieses Handels nötig war, besteht in jenem Geiste des eitel-ruhmsüchtigen Pangermanismus, für den es ein Glaubenssatz war, daß die Deutschen durch die Vernichtung des Handels anderer Länder gegebenenfalls den Handel für sich selbst gewinnen würden.

Was würde aber geschehen sein, wenn kein Krieg gekommen wäre? Deutschland war auf dem besten Wege zum Bankrott infolge seiner ungesunden Handelspolitik, mit deren Hilfe allein es seinen Außenhandel aufrechterhalten konnte. Die Hälfte des Erfolges im Handel liegt in der persönlichen Beliebtheit des Verkäufers und in dem Vertrauen des Käufers zu ihm als einem anständigen Geschäftsmann, und das übrige hängt vor allem von der Qualität der gelieferten Waren ab. Wo immer auch Deutschland die Völker gezwungen hat, seine Waren zu hohen Preisen zu kaufen oder ihnen minderwertige Waren für einen niedrigen Preis aufzudrängen, da hat es sich einen schlechten Ruf verschafft, weil es nicht auf anständige Weise mit seinen Kunden verfahren ist.

Obwohl in früheren Jahren die Qualität der deutschen Maschinen eine gute gewesen ist, so hat Deutschland doch, wenn es sich um Geschäfte mit einem Kunden handelte, den man einschüchtern konnte, bewußt schlechtes Material geliefert. Das Geheimnis des japanischen

Hasses gegen die Deutschen besteht in der Tatsache, daß Deutschland zu der Zeit, als Japan noch nicht so weit fortgeschritten war, dieses Land gezwungen hat, jeden Schund anzunehmen, den man in Deutschland herstellte. Deutschlands Aufträge in China sind vor allem auf dem Wege der diplomatischen Einschüchterung und durch Bestechung von Beamten erlangt worden. Zu wiederholten Malen hat Deutschland ferner den Chinesen Anleihen bewilligt, um aus Deutschland Waren zu kaufen, und zwar unter unerhört gemeinen Bedingungen (appallingly unfair conditions).

Alle diese Verhältnisse werden durch den Krieg beseitigt werden, und das Deutschland der Zukunft wird seinen Außenhandel in anständiger Weise auszugestalten haben. Das wird eine lange Zeit dauern, und es wird dann eine Art Konkurrenz eintreten, gegen die wir ihrer anständigen Form wegen nichts einzuwenden haben dürfen. Während dieser Zeit werden Deutschlands Konkurrenten Nutzen davon haben, aber auf die Dauer wird die Verminderung der deutschen Konkurrenz die Kraft unserer Konkurrenten auf den Weltmärkten ebenso stärken wie unsere eigene. Die Vereinigten Staaten machen schon jetzt große Anstrengungen, und Frankreich und Belgien werden ohne Zweifel zwar durch die Wirkungen des Krieges im eigenen Lande in ihrer Leistungsfähigkeit gehemmt werden, aber sie werden aus dem Kampfe in jeder Weise gestärkt hervorgehen, und werden zweifellos auf dem Weltmarkt später eine weit größere Rolle spielen als in der Vergangenheit.

Das einzige Mittel, wodurch England hoffen kann, von den veränderten Bedingungen einen vollen Nutzen zu ziehen, ist die Organisation. Die englischen Industriellen müssen ihre Eifersüchteleien lassen, sie müssen zusammenarbeiten im Interesse des Gemeinwohls und müssen darauf bestehen, daß sie von der Regierung und den Banken unterstützt werden. Wir sehen mit Freude, daß die Vereinigungen in der englischen Maschinenindustrie sich bemühen, unserer Regierung ein Verständnis dafür beizubringen, daß auch sie jenen neuen Geist des Patriotismus annehmen muß, welcher, wie es Lloyd George in so geschickter Weise schilderte, jetzt auch alle Zweige der Verwaltung erfüllt habe. Wenn das der Fall ist, dann wird die Zukunft Englands als des dauernden Führers auf dem Gebiete des Maschinenhandels der Welt gesichert sein."

Der deutsche Leser wird nach diesen freundlichen Ergüssen einer schönen, zwar etwas neidischen, aber doch recht geschäftstüchtigen Seele, die es anscheinend so gut mit dem deutschen Vaterlande meint, wohl

zu der Überzeugung gekommen sein, daß im Grunde der Verfasser des vorliegenden Aufsatzes gegen einen Teil der angeblich deutschen Handelsmethoden gar nicht so sehr viel einzuwenden hat, denn er fordert ja zum Schlusse geradezu die Unterstützung der Industrie durch die Regierung und die Banken, die er den Deutschen als ein Verbrechen anrechnet. Si duo faciunt idem, non est idem.

Als Leitmotiv geht aber durch die ganze Artikelserie das „Lied von den unfairen Konkurrenzmethoden der Deutschen", d. h. für den Sachkenner doch nur die Erkenntnis, daß die englischen Fabrikanten infolge ihres konservativen Festhaltens an altererbten Methoden, infolge ihrer Abneigung, die Resultate der Wissenschaft in die Praxis umzusetzen, nicht mehr mit den neuen Fortschritten der deutschen Fabriken Schritt halten können und unkonkurrenzfähig geworden sind. Da man nun einsieht, daß die anderen (deutschen) Methoden, nachdem man so lange geschlafen hat, nicht mehr einzuholen sind, da schimpft man einfach über diese unfairen Methoden, die den englischen Fabrikanten das Leben jetzt so sauer machen. Es ist auch wirklich zu rücksichtslos von den Deutschen, auf den nicht mehr mitkönnenden Vetter nicht ein bißchen Rücksicht zu nehmen. Hörte man doch kürzlich noch, daß einer deutschen Maschinenfabrik Lokomotiven für englische Bahnen übertragen worden waren, weil die englischen Fabriken zu den Bedingungen der Deutschen nicht zu liefern imstande waren.

Besser, als man es selbst zu schildern imstande ist, hat die entsprechenden Verhältnisse auf dem Gebiet der chemischen Industrie Dr. Ormandy in dem auf Seite 214 wörtlich mitgeteilten Artikel dargelegt, der ohne Scheuklappen die Dinge betrachtet, wie sie wirklich sind. Im Gegensatz zu dem edlen Anonymus der Artikelserie des „Engineer" erkennt Ormandy ganz klar die Gründe der Rückständigkeit der englischen chemischen Industrie: Mangel an wissenschaftlich arbeitenden Chemikern und unglaubliche Verachtung, mit der die leitenden Geldmänner Englands auf dieses einzige Mittel, die chemische Industrie wieder in die Höhe zu bringen, blicken. Der Anonymus obiger Artikelserie hat anscheinend das gleiche liebevolle Verständnis für die Bedürfnisse der Maschinenindustrie Englands, wie Ramsay[1]) für die englische chemische Industrie. Für jeden aber, der lesen will, ist wohl der vorstehende Aufsatz das unverhüllteste Dokument für die wirklichen Gründe zu Englands Handelskrieg.

[1]) Vgl. S. 207 und 211.

Von demselben Geiste ist auch der Aufsatz „Über die Konkurrenz Deutschlands in der Eisen- und Stahlindustrie" erfüllt. Es würde die Leser dieser Sammlung nicht interessieren, Einzelheiten hierüber mit derselben Ausführlichkeit zu erfahren; deshalb sei hier nur jenes einfache und so unendlich sympathische Mittel angegeben, welches der ungenannte Verfasser dieses Aufsatzes in unverhüllter Weise empfiehlt, um ein für allemal die deutsche Konkurrenz zu vernichten.

Es heißt dort S. 295 in der Nummer des „Engineer" vom 25. September 1914 wörtlich: „Es gibt einen rücksichtslosen Weg, der aber außerordentlich einfach ist, nämlich die absichtliche und organisierte Zerstörung der deutschen Industrie im allgemeinen, und bei dieser organisierten Zerstörung sollten die großen Eisen- und Stahlwerke des ‚Vaterlandes' nicht unberücksichtigt bleiben. Die Besetzung von deutschem Gebiete durch die verbündeten Truppen sollte begleitet sein von der Zerstörung aller großen Industrien innerhalb des Okkupationsgebiets. Es unterliegt keinem Zweifel, daß, wenn Derartiges in England und Frankreich bekannt würde, daß ein Plan organisierter Zerstörung auf deutschem Gebiete zur Ausführung gelangen würde, das Kapital sofort dadurch veranlaßt werden würde, den heimischen Industrien zu helfen, welche enorme Gewinne von einer solchen Maßregel ziehen würden. Die deutsche Handlungsweise in französischen und belgischen Städten und Dörfern hat bereits die Entrüstung des Publikums entflammt und so auch den Weg zum Teil geebnet, um diese Methode anzunehmen, und zwar als eine einwandfreie Waffe im Wirtschaftskrieg und als ein mächtiges Instrument der Gerechtigkeit und Wiedervergeltung."

Dann aber folgt die ziemlich heuchlerisch anmutende Phrase: „Wir wünschen nicht allzusehr, uns mit diesem Vorschlag einverstanden zu erklären; er wird, wie wir wissen, von vielen Leuten angenommen, aber es ist eine Handlung, die man erst nach sehr reiflicher Erwägung zur Durchführung bringen sollte. Viele wirtschaftliche Fragen von großer Bedeutung liegen darin verborgen. Wir können ja auch wohl annehmen, daß bereits durch den Krieg eine weitgehende Vernichtung der deutschen Industrie herbeigeführt werden wird, und das kann für unsere Zwecke auch ausreichend erscheinen."

Jeder weitere Kommentar zu derartigen Ausführungen würde abschwächend wirken.

II.

Deutschland und seine Industrie[1]).

Mit einigen früheren Aufsätzen der englischen Zeitschrift „The Engineer", in denen die kriegsmäßige Vernichtung der deutschen Industrie gepredigt wurde[2]), haben wir uns nicht beschäftigt, weil wir der Ansicht waren, daß sie nur der Ausfluß einer Art Kriegspsychose sein konnten, und daß sich die genannte Zeitschrift, wenn sie später wieder zur Ruhe gekommen sein wird, ihrer selbst schämen wird. Etwas anderes ist es mit einem Leitartikel, der in dem Heft des „Engineer" vom 12. März erschienen ist und der uns so bemerkenswert erscheint, daß wir ihn nachstehend in wortgetreuer Übersetzung wiedergeben.

Deutschlands industrieller Wettbewerb — nach dem Kriege.

Nach den Napoleonischen Kriegen stand Großbritannien überragend da. Es versorgte die ganze Welt mit seinen Erzeugnissen, und alle Nationen der Erde beugten sich seinem Ansehen. Auf solcher Grundlage begann das Zeitalter der Königin Viktoria. Kaum ein Gebiet menschlicher Tätigkeit gab es, auf dem wir nicht hervorragend, unvergleichlich und unerreichbar waren. Wir hatten die einzige Flotte in der Welt, den einzigen Feldherrn, der nie geschlagen war, von dem Thackeray schrieb, daß er der Held von hundert Schlachten und jede Schlacht ein Sieg gewesen sei. In der Literatur hatten wir einen Walter Scott und einen Byron, und wir standen in Erwartung eines Dickens, eines Thackeray und eines Tennyson; von Macaulay, Carlyle und vielen anderen ganz zu schweigen. Von den schönen Künsten wollen wir gar nicht reden, von Landseer, Madise, Constable und Turner und von den Architekten, welche die englische Schule schufen. In der Wissenschaft hatten wir keine

[1]) Diesen Aufsatz über ein englisches Urteil aus der führenden Zeitschrift „The Engineer" entnehmen wir mit Erlaubnis der Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure Jahrg. 1915, S. 308.

[2]) Das sind die vorhergehenden Aufsätze (S. 136 und 157) aus dem „Engineer".

Rivalen. Welche Namen beschwört nicht die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts herauf! Wir entdeckten neue Reiche des Strebens. Sir Humphrey Davy und Michael Faraday — was umfassen diese Namen nicht alles! Elektrizitätslehre, Geologie, Chemie verdanken in hohem Maße ihr Dasein uns. Der Name Darwin allein würde genügen, das Jahrhundert ruhmvoll zu machen. Wir entdeckten neue Wege des Lebens, erfanden neue Berufe, schufen den „civil engineer" und den „mechanic", wie es damals hieß. Watt und Stephenson revolutionierten die Welt; ihre geistigen Erben schufen Industrien und einen bis dahin unbekannten Nationalreichtum. Diese bemerkenswerte Entwicklung ließ eine neue Wissenschaft entstehen: das Studium des Gedeihens der Nationen, die Volkswirtschaftslehre, der Riesen wie Adam Smith, Ricardo, John Stuart Mill und Cobden ihre Geistesarbeit widmeten.

Damals war Deutschland eine verachtete und in Armut versunkene Gruppe lächerlich kleiner Staaten, ein Haufen schmutziger Schwarzbrotesser, der unseren Satirikern eine Quelle ständiger Erheiterung war. In Deutschland mußte alles, um etwas wert zu sein, aus England stammen. Treitschke erzählt uns in seiner deutschen Geschichte, wie englische Werkmeister fürstliche Gehälter bezogen, während deutsche Professoren hungerten. Er berichtet, wie solch ein elender deutscher Professor den elektrischen Telegraphen erfand und nur, weil er ein Deutscher war, seine Erfindung verhöhnt und mißachtet wurde. Es mußte ein Engländer kommen, um sie praktisch brauchbar und vollendet zu machen.

Wie haben sich die Dinge seitdem geändert! Heute hat Deutschland das Monopol in gewissen Industrieerzeugnissen. Elektrizität und Chemie sind nicht länger im ungestörten britischen Besitz; sie sind unseren gedeihlichen dicken Fingern entschlüpft und werden von den verachteten Deutschen in sicherem Griff gehalten. Wir, die wir früher die Welt versorgten, treffen heute überall auf den erfolgreichen Wettbewerb der Deutschen, deren Geschäftsreisende uns aus dem Felde schlagen und, wenn nicht der Krieg gekommen wäre, uns in der ganzen Welt auszustechen hoffen durften. Tatsache ist, daß bis zum Ausbruch des Krieges Deutschland friedlich die Welt eroberte. Wenn es nun zurückgeworfen ist, wird es seinen sinnlosen Staatsmännern für Niederlagen und Verderben zu danken haben.

Aber wird es dem Verderben verfallen? Vorausgesetzt — und diese Voraussetzung unterliegt kaum einem Zweifel —, daß es so gänzlich zermalmt werden wird, wie es das verdient, und all seine Macht, all seinen politischen Einfluß, selbst seinen politischen Zusammenhang verliert, sind wir so sicher, daß es seinen Platz auf den Industriemärkten

der Welt einbüßen wird? Es läßt sich ja ganz gut behaupten, daß sein bemerkenswertes Wachstum das eines Pilzes gewesen sei, sein industrielles Ansehen ein Kartenhaus, und daß seine Übermacht auf gewissen Gebieten reiner und angewandter Wissenschaft grober unverschämter Täuschung zuzuschreiben sei: die Tatsache seines schnellen Wachstums und seiner zweifellosen Vormacht bleibt bestehen. Wir wissen, daß es in manchen Industriezweigen Monopole geschaffen hat; daß dieser Krieg, dank dem wir nicht in der Lage sind, Hilfsmittel aus seinen schaffenskräftigen Fabriken zu beziehen, eine Quelle ernsthafter Unbequemlichkeiten für uns ist. Es ist unnötig, ins einzelne zu gehen. Die öffentliche Aufmerksamkeit ist hauptsächlich auf die Farbenindustrie gelenkt worden; aber wir, die wir nicht die große Masse sind, die wir in technischen und industriellen Dingen hinter die Kulissen sehen, wissen, bis zu welchem Umfang wir uns in der Versorgung mit gewissen technischen Erzeugnissen auf Deutschland stützen müssen. Ohne Übertreibung kann ausgesprochen werden, daß, während Deutschland schnell zu einem auf wissenschaftlicher Grundlage fabrizierenden Industrielande wurde, mit Fabriken, die dicht wie Erbsen im Topf in dem ganzen einst nur Ackerbau treibenden Lande nebeneinander lagen, wir ein Land der Verbraucher wurden, der Hersteller von Halbfabrikaten, die der deutschen Industrie als Rohstoffe dienen. Welch außerordentliche, welch vollständige Umkehr aller Dinge! Sollen wir etwa glauben, daß der wunderbar schnelle Aufschwung deutscher Industrietätigkeit ein zufälliges Ereignis war, das ebenso schnell vor dem Hauch des Unheils verschwinden wird? Wir wollen uns doch lieber nicht täuschen. Deutschlands wissenschaftliche Vorherrschaft ist nicht ein Ergebnis des Zufalls, sie ist nicht eine platzende Seifenblase, sie ist eine Wirklichkeit, der Erfolg wirklicher Befähigung, ausdauernder Arbeit und Anstrengung, einer besonderen Veranlagung dickköpfiger unerschütterlicher Energie. Der Deutsche ist durch Jahrhunderte der Entbehrung und despotischer Schulung gezwungen worden, betriebsam zu sein. Er hat für wahre Hungerlöhne gearbeitet, vom Hunger und der Peitsche des Aufsehers zu fast übermenschlicher Anstrengung getrieben. Der Sinn des Schuftens, der so in zahllosen Generationen durch Entbehrung und Schinderei großgezogen wurde, ist durch Zucht und Erziehung geschärft und erleuchtet worden. Ebenso wie der erwachsene Arbeiter im Feld und an der Arbeitsstätte zum Sklaven gemacht worden ist, hat man es auch mit dem Kind bei seinen Schulbüchern getan.

Die Deutschen haben gearbeitet, seit sie eine Nation geworden sind, gearbeitet angespannt, hoffnungslos, ohne Ansprüche, ohne Schwung —

geschuftet für ihr tägliches Brot. Plötzlich öffnete sich vor diesem niedergetretenen Arbeitervolk ein Ausblick auf mögliches Gedeihen, auf Überfluß; sie sahen Reichtum und Wohlfahrt innerhalb Reichweite, vorausgesetzt, daß sie arbeiteten; und harte Arbeit hatte keine Schrecken für sie, Plackerei war ihnen zur zweiten Natur geworden.

Auf dieser Grundlage von Arbeitsschinderei entschlossen sich die einsichtigen Beherrscher der neu geeinten Nation, ein Gebäude wissenschaftlicher und praktischer Unterweisung zu errichten. Das angenommene System nationaler Erziehung sollte nicht etwa einen Stempel der Verfeinerung und der Kultur denen aufdrücken, die durch diese Hirnmühle hindurchgegangen waren, so daß sie von ihren weniger glücklichen Genossen zu unterscheiden gewesen wären, sondern sollte sie einzig und allein für den Betrieb des Werkeltages geeignet machen. In Deutschland bedeutete „ein gebildeter Mensch“[1]) nicht einen Studierten oder einen „Gentleman“, sondern einen Mann, dessen Geist für die höheren Laufbahnen ausgebildet und erzogen war. Das ganze Ziel der Erziehung war praktisch, nicht akademisch, und ein so erzogener Mann war durch seine Erziehung befähigt, seinen Platz in derjenigen Lebenssphäre auszufüllen, in der er seine Fähigkeiten dem Wohle des Staates zu widmen bestimmt war. Denn im Geiste der über ihn Herrschenden stand die Idee des Staates an erster Stelle.

Während die intellektuellen Kreise an der Universität erzogen wurden, gab es für die arbeitenden Klassen eine andere Universität — eine Universität des Lebens, genannt das Heer —, und so wurde durch diese Erziehung, die in der Folge differenziert und spezialisiert, aber stets mit gleichem Eifer betrieben wurde, das ganze Volk zusammengeknüpft, oder genauer gesagt, zusammengeschweißt zu einer einzigen nationalen Maschine, geschickt für die Verteidigung und für die Eroberung der Welt; denn das Prinzip des Kampfes und folgerichtig der Eroberung war dem deutschen Geist immer gegenwärtig.

In dieser Gemeinsamkeit der Arbeit blieb kein Platz für die Drohnen, vielmehr war einer jeden individuellen Einheit von frühester Jugend an eingeprägt, daß Arbeit ein Naturgesetz sei, das einzige Mittel der Selbsterhaltung, die Pflicht jedes Bürgers und der einzige Weg zum Fortschritt und Vorwärtskommen.

So waren das Individuum und der Staat eins; sie hatten denselben Ehrgeiz und gingen die gleichen Wege auf ihr Ziel los, nämlich Arbeit und Kampf. Solch ein System hatte seine unliebenswürdigen Seiten,

[1]) So im Urtext.

seine knitternde Wirkung auf den Geist, seinen verhärtenden Einfluß auf das Herz; aber es bedeutete Erfolg. Heute steht diese Nation, hart arbeitend, kampftüchtig, hochintelligent und völlig bedenkenlos, mit dem Rücken an der Wand und ficht für ihr Dasein, nicht so sehr vielleicht ihr politisches, sondern ihr industrielles und wirtschaftliches Dasein. Und England ist der Feind, England, das es bekämpfen muß; denn es muß England besiegen oder sterben, mit anderen Worten, seinen Platz an der Sonne aufgeben und in die frühere Bedeutungslosigkeit versinken.

In der Tat, wir sind uns dieser Sachlage völlig bewußt, täuschen uns nicht darüber und sind des endlichen Ausganges ganz sicher. Jeder patriotische Brite muß aufs ernsteste hoffen, daß er sich nicht irrt, aber seien wir doch nicht zu hastig in der Annahme, daß der Ausgang keinen Augenblick außer Zweifel steht. Wie sind wir für diesen Kampf bis aufs Messer gerüstet? Nehmen wir ein Beispiel aus dem Bereich der praktischen Erfahrung. Neulich bewarb sich ein Bakkalaureus von Cambridge, der Chemie studiert hatte, um eine Stelle mit der Angabe, daß er auch einige praktische Erfahrung aus der chemischen Industrie habe, wobei er eine wohlbekannte Fabrik als Auskunftstelle nannte. Eine Auskunft der Fabrik lautete dahin, daß der Bewerber sich mehr für akademische als für praktische Arbeit eigne. Das ist ein bestimmtes Beispiel, aber beliebige andere können beigebracht werden. Es kann ohne Übertreibung gesagt werden, daß der Stempel der Universitätsbildung für praktische Tätigkeit eher ein Hindernis als eine Empfehlung ist. Der Mann der Praxis mißachtet bei uns den akademisch Gebildeten und mißtraut dessen theoretischen Kenntnissen. Man kann ihn deswegen auch noch nicht einmal tadeln, denn in den meisten Fällen bringt unser akademisches Studium wohl einen glänzenden und hochgesinnten Herrn mit edeln Idealen zuwege, aber es macht den Mann nicht zu seiner Arbeit geschickt; als etwas Tatsächliches ist das nicht sein Hauptzweck. Unsere Universitäten sind die direkten Abkömmlinge der mittelalterlichen Klosterschulen, in denen der Schüler für das Kloster und nicht für die Welt erzogen wurde. Eine Klosterluft, etwas Weltfremdes und Zurückhaltendes umgibt sie noch. Unsere heutige Werktagswelt hat keine Geduld mit den feinen Geistesblüten, die aus diesen Seminaren hervorgehen. In Deutschland ist im Gegenteil der Hochschulgrad unerläßlich für den werktätigen Techniker. Die wissenschaftlichen Führer der Industrie haben fast alle den Titel „Herr Doktor“[1]). In Deutschland

[1]) So im Urtext.

ist eine Hochschulerziehung kein Hindernis; im Gegenteil, sie ist eine Empfehlung. Der Träger eines Hochschulgrades gilt als erfolgreich durchgebildet und mit den nötigen Kenntnissen versehen. In der menschlichen Gleichung steckt immer die Formel des Persönlichen als eine unbekannte Größe; aber die deutschen Großfabriken für Wissenschaft liefern Maschinenarbeit, Männer tüchtiger Mittelmäßigkeit, einen so gleich dem anderen, daß sie en gros abgegeben werden können, so wie man Kohlen nach Gewicht kauft. Ob das gut ist, steht natürlich sehr in Frage. Sicher ist es trügerisch, die besten Ergebnisse von der Ausmerzung jeder Individualität zu erhoffen. Anderseits erscheint es verkehrt, große Summen für die Erziehung unseres Nachwuchses auszugeben, bloß um ihn für das Leben untauglich zu machen.

Während der Erörterung über die Frage, wie die Anilinfarbenindustrie bei uns heimisch gemacht werden könnte, fiel dem Laienbeobachter vor allem die Balgerei zwischen den Chemikern und den Geschäftsleuten auf. Die Wissenschaftler erklärten, daß die Fabrikation dieser hochwissenschaftlichen Erzeugnisse in erster Linie von der Beschaffung geeigneter Sachkenner abhänge; die Geldmänner dagegen wollten nichts mit Maßnahmen, die die Verauslagung und Anlegung großer Summen in sich schlossen, zu tun haben, wenn nicht das Unternehmen ausschließlich von hartköpfigen, wirtschaftlich durchgebildeten Geschäftsleuten, nicht etwa von unpraktischen wissenschaftlichen Phantasten geleitet würde. Und doch ist solchen Visionären der Fortschritt in der Wissenschaft in hohem Maße zu verdanken, den Erfindern mit sehenden Augen!

In Deutschland ist es ganz anders. Nicht durch Einsperren, Einhegen und Einspinnen der wissenschaftlichen Köpfe sind die wissenschaftlichen Industrien dieses Landes geschaffen und gefördert. Im Gegenteil haben die großen Fabrikverbände Deutschlands Geld wie Wasser für neue Forschungen und Versuche hingegeben, oft ohne unmittelbare Aussicht auf wirtschaftliche Erträge. Einige von ihnen unterhalten Einrichtungen ausschließlich für Versuchszwecke, wo hochgebildete Spezialisten neue Gedanken und Prozesse entwickeln, die sie sogar in einem bescheidenen industriellen Maßstabe durchführen können, ohne daß sie irgendwie auf einen unmittelbaren Nutzen Rücksicht zu nehmen brauchten. In dieser Weise beschäftigt die bekannte Badische Anilin- und Sodafabrik einen ganzen Stab hochbezahlter Untersuchungschemiker, von denen keine praktischen Ergebnisse erwartet werden. Ihre Pflicht ist es vielmehr, neue Gedanken zu entwickeln. So wohltätig hat sich diese Politik erwiesen, daß sie Nachahmer in dem praktischsten aller profit-

machenden Länder, in den Vereinigten Staaten, gefunden hat, wo große Firmen heute ihre Versuchsabteilungen haben.

Deutschland ist mit anderen Worten für alle praktischen Zwecke eine soziale Maschine von hohem Wirkungsgrad, die in allen ihren Teilen zusammenwirkt, um ein einziges Ergebnis hervorzubringen — Nationalreichtum. Nichts sonst existiert, nichts gilt, dies ist das einzige Ideal, dies versteht man unter Kultur, und die Mittel, um dieses große Ergebnis zu erreichen, sind der Gegenstand aufmerksamsten, wissenschaftlichen, eindringenden Studiums. Das deutsche Volk ist eine ernste, selbstlose, großherzige Nation von Mammonanbetern.

Aus diesem Grunde können sich die Deutschen auch nicht überwinden, ihre Zeit mit Sport, mit Ballspiel zu verschwenden. Alle Versuche, körperliche Spiele dort einzuführen, haben sich zum Ziel gesetzt, die Rasse zu verbessern und damit den Wirkungsgrad der geldverdienenden Maschine zu erhöhen, und sie sind dementsprechend durch — nach deutschen Begriffen — tugendsame Gründe gestützt worden. Die bloße frivole Liebe zum Sport an sich kann im „Vaterland" keinen Nährboden finden.

Gegen ein solches Volk stehen wir im Streit. Je mehr sie vernichtet werden, um so härter werden sie arbeiten, um so mehr werden sie alles im Himmel und auf Erden in den Dienst ihres einzigen Ideals, ihres einzigen Heils stellen: des Nationalreichtums.

Um dem Wettstreit zu begegnen, der nach dem jetzigen Kriege anheben wird, müssen wir unser Haus in Ordnung bringen, müssen wir tüchtig werden, wie uns das Lord Rosebery vor nicht langer Zeit vorgehalten hat. Wir müssen alle geistigen Kräfte unseres Landes mobil machen, sie in Einklang bringen, sie aufmarschieren lassen, damit sie zusammenwirken, um das große Ziel zu erreichen, das zu erstreben unsere Pflicht, nein, unsere nationale Mission ist: die Erlösung der Welt aus Knechtschaft. Wir sind die Pioniere der Freiheit über den ganzen Erdball gewesen, wir haben die Sklaverei abgeschafft, wir haben gegen politische Tyrannei gekämpft, wir müssen nun die wirtschaftliche Tyrannei einer seelenvernichtenden Doktrin zerstören: wir müssen die „Kultur" vernichten. The Engineer war einer der Pioniere der Bestrebungen, die seinerzeit unter der Bezeichnung „fair trade" zusammengefaßt wurden. Seitdem haben sich einige unserer leitenden Staatsmänner zugunsten einer Reform des Zolltarifs ausgesprochen. Zweifellos werden nach dem Kriege durchgreifende finanzielle Maßnahmen gegenüber der unterlegenen Nation getroffen werden müssen. Aber wir wagen zu behaupten, daß das nicht genug sein wird. Wir müssen

nicht nur unsere Tarife reformieren, wir müssen uns selbst reformieren. Wir müssen unsere Arbeiter an Disziplin gewöhnen, indem wir sie verstehen lehren, daß ihre Interessen und die des Kapitals vom nationalen Gesichtspunkt dieselben sind und nicht einander feindlich; und wir müssen uns bemühen, praktischen Betrieb und Wissenschaft zum Zusammenarbeiten zu bringen. Diese beiden Gewalten mißtrauen einander heute in mancher Beziehung ebenso sehr wie Kapital und Arbeit; aber ein Haus, das in sich selbst gespalten ist, kann nicht bestehen. Der Geschäftsmann muß nach dem Wissenschaftler Ausschau halten und ihn um Rat und Beistand angehen; er darf ihn nicht mit unverhohlenem Argwohn oder gar Verachtung behandeln. Wir müssen uns auf den größten Kampf der neueren Zeit vorbereiten, auf den industriellen Wettstreit mit einem klugen und verzweifelten Feind, der, nachdem er militärisch gründlich geschlagen ist, alle seine Kräfte aufwenden wird, uns auf dem Felde friedlicher industrieller Nebenbuhlerschaft zu besiegen. Um diesen Kämpfen gewachsen zu sein, müssen wir alle unsere verborgene Kraft anspannen, all unsere Macht vereinen und uns mit all der verbissenen Entschlossenheit wappnen, die uns als Nation nachgerühmt wird, damit wir gewinnen. Wir müssen unsere kleinen inneren Zwistigkeiten vergessen und in geschlossener Front gegenüber dem Feind jeden Teil des Gemeinwesens ermutigen, sein Bestes zu tun und zum Wohle unseres Landes zu wirken, dessen große Vergangenheit uns zu größeren Anstrengungen anspornen sollte. Wir leben in viel kritischeren Zeiten als denen der Königin Elisabeth, als wir die Macht Philipps von Spanien vernichteten, oder des Napoleonischen Zeitalters, als wir den anmaßlichen Diktator der Welt auf die Knie zwangen. Denn wenn der gegenwärtige Krieg vorüber sein wird, haben wir Zusagen zu erfüllen, werden wir unsere Fähigkeit beweisen müssen, daß wir unsere hohe Stelle in der Gemeinschaft der Völker uns erhalten können, die wir bisher innehatten, und die zu verlieren wir im Begriff waren. Vor allen Dingen sollten wir sorgen, nicht Einbildungskraft von der Tat, Gedanken vom Werk, Poesie von der Prosa zu trennen. Durch Heranziehen der poetischen Inspiration des Denkers zu dem praktischen prosaischen Geschäft der Alltagswelt ist Amerika groß geworden. Durch gleichgerichtete Mittel und Wege wird unsere erhabene Tradition erhalten und die glänzende Aussicht auf eine ruhmreiche Zukunft in eine gesicherte und nachweisliche Tatsache verwandelt werden können. Die allgemeinen Gedanken des Mannes der Kultur und Wissenschaft und der gesunde Menschenverstand des klugen Geschäftsmannes müssen

Hand in Hand gehen und einander wechselseitig helfen, wenn wir wirklich groß werden und unseren Standpunkt in dem kommenden Daseinskampf wahren wollen.

Als Verfasser dieses Aufsatzes bezeichnet die englische Zeitschrift einen Mann, „der nicht allein genau mit dem täglichen Leben des deutschen Volkes bekannt ist, sondern auch manches Jahr lang mit ihm in engen industriellen Beziehungen gestanden hat". Wenn das zutrifft, so handelt es sich offenbar um einen Normalengländer reinsten Wassers; denn nur das stolze Selbstbewußtsein und die Selbstbescheidung eines solchen, den es wenig berührt, was andere — Nichtengländer — denken und treiben, vermag die hagebüchene Unkenntnis deutschen Wesens zu erklären, die aus den vorstehenden Zeilen spricht. Daß neben der „Mammonanbetung" auch noch einiges andere in unserem Denken und Sinnen Platz hat, werden gewiß sogar unsere nichtenglischen Feinde anerkennen. Den auf der Oberfläche liegenden Tatbestand der Überlegenheit der deutschen Industrie über die englische hat der Verfasser allerdings richtig gesehen und auch seine Ursachen durchaus zutreffend erkannt: Arbeitsamkeit und Disziplin. „Das Peru Preußens ist die Arbeitskraft seiner Bewohner. ... Mein Volk muß arbeiten. ... Der Mensch ist für die Arbeit geboren. ..." So hat der große Friedrich gesprochen, und was damals für Preußen galt, gilt heute für das ganze Deutschland!

Der militärische Sieg Englands über Deutschland steht dem Verfasser außer Frage. Die Tatsachen, daß Deutschlands Heere im Osten und Westen in Feindesland unübersteigbare Schranken errichtet haben, daß Deutschlands Schiffe die englische Küste wiederholt beschossen haben, ohne daß es Englands Flotte bisher geglückt wäre, sich der deutschen Küste auch nur zu nähern, daß unsere wirtschaftlichen Kräfte — fast uns selbst zum Staunen — unerschöpflich groß sind, beeinflussen ihn nicht: England wird militärisch und politisch Deutschland zermalmen. Aber dann taucht die Frage auf — und es ist bezeichnend, daß ihr der Verfasser über das Politische hinaus diese ausschlaggebende Wichtigkeit beimißt: Wird das siegreiche England auch wirtschaftlich die Oberhand über Deutschland erlangen, und was haben wir Engländer hierfür zu tun?

Diese Frage, deren Lösung dem Verfasser selbstverständlich gleichbedeutend ist mit der Erfüllung der britischen Mission: „Erlösung der Welt aus Knechtschaft", macht unserem sonst so selbstbewußten Gegner einiges Kopfzerbrechen; er gibt zwar eine Reihe guter Lehren, aber seine

Antwort läuft schließlich doch mehr und mehr in schöne Worte aus, die mehr französisches Pathos als englische nüchterne Sachlichkeit verraten.

Alles in allem ist der Aufsatz recht beruhigend für uns. Wenn einem Engländer der wirtschaftliche Sieg über Deutschland sehr viel schwieriger erscheint als der militärische, so dürfen wir, die wir — gestützt auf Tatsachen — über den Ausgang des Krieges eine andere Ansicht haben als er, für die Zukunft unserer Industrie die besten Erwartungen hegen. Gerade der Krieg wird die Grundpfeiler unseres technisch-industriellen Fortschrittes: das Bekenntnis zum eisernen Zwang der Pflicht und die Fähigkeit des Unterordnens unter große Zwecke, stärken, und kraft vermehrter innerer Tüchtigkeit wird es unserer Industrie gelingen, nicht allein etwa eintretende vorübergehende Hemmungen zu überwinden, sondern zu weiteren Zielen fortzuschreiten.

III.

Die Versorgung Englands und seiner Kolonien mit Chemikalien.

Von

Sir William R. Tilden.

(Vortrag vor der „Royal Society of Arts“ am 25. November 1914, abgedruckt in der Zeitschrift „The Chemical News“, Nr. 2873 u. 2874 vom 18. u. 24. Dezember 1914, Band 110 S. 295—297 u. 308—310.)

Wer über ein halbes Jahrhundert zurückblicken kann, wird in dem Fortschritt der wissenschaftlichen und industriellen Chemie und in ihren gegenseitigen Beziehungen zueinander vielerlei Züge von außerordentlichem Interesse erblicken. Nach den Tagen Lavoisiers und während der ersten Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts wurden die Grundlagen der theoretischen Chemie dank den Bemühungen gelegt, die gleichzeitig, aber unabhängig voneinander seitens der Chemiker Englands, Frankreichs und Schwedens gemacht wurden. Die großen Namen, welche mit dieser Bewegung verknüpft sind, schließen Davy, Faraday, Dalton, Gay-Lussac, Dumas und Berzelius ein. Es gab damals keine deutschen Chemiker ersten Ranges, und wenn wir nach ihnen und den fundamentalen Entdeckungen Umschau halten, so können wir nur eine Entdeckung von hervorragender Bedeutung finden, nämlich die Auffindung des Isomorphismus durch Eilhard Mitscherlich nennen. Aber die Geburt Justus Liebigs im Jahre 1803 gab der deutschen Wissenschaft einen Führer, dessen Einfluß sich bis auf unsere Tage erstreckt und empfunden wird, wo auch immer die Chemie studiert oder praktisch ausgeübt wird. Das Gebiet der organischen Chemie ist das Arbeitsfeld gewesen, auf welchem die bemerkenswertesten Erfolge von den deutschen Chemikern erzielt worden sind, obwohl nicht alles Verdienst auf sie entfällt, wie es häufig dargestellt wird.

Die Beziehungen des optischen Drehungsvermögens zur Konstitution der Atome war die fast gleichzeitige Entdeckung des Franzosen Le Bel und des Holländers van t'Hoff, und die Anwendung dieser Theorien

auf Phänomene von Verbindungen, die ein anderes optisch-aktives Zentralatom enthalten, wurde in erster Linie durch Smiles und durch Pope und Peachey nachgewiesen, die sämtlich Engländer sind. Während wir bereitwilligst und mit Bewunderung die glänzende Arbeit eines von Baeyer und Emil Fischer auf dem Gebiet der Synthese des Indigos, der Zuckerarten und der Eiweißkörper anerkennen, müssen wir aber auch hervorheben, daß die Grundlagen aller chemischen Theorien fast allein durch die Chemiker anderer Nationen gelegt worden sind. Es ist nur notwendig, an die Atomtheorie, das periodische System Faradays, die Gesetze der Elektrolyse, die Theorie der freien Ionen und die Erscheinungen der Radioaktivität wie die Entdeckung des Radiums zu erinnern, um zu zeigen, daß in grundlegenden allgemeinen Arbeiten die deutschen Chemiker gewöhnlich nicht an erster Stelle tätig gewesen sind, obwohl sie späterhin eine große und anerkennenswerte Tätigkeit gezeigt haben.

Wenn wir uns nunmehr zu der Stellung der technischen Chemie wenden, so genügt eine kurze Bemerkung aus dem Bericht über chemische und pharmazeutische Produkte und Prozesse auf der Internationalen Weltausstellung von 1862 aus der Feder von A. W. Hofmann, der damals Professor der Chemie an dem Royal College of Chemistry und an der Royal School of Mines in London war. Er sagt darin auf S. 3: „Die Leistungen Englands und besonders die glänzende Entfaltung der Chemie zeigen, daß die Engländer nicht nur ihre Vorzugsstellung aufrechterhalten haben, sondern daß sie ihre allgemein anerkannte Überlegenheit gegenüber der Weltausstellung von 1851 noch übertroffen haben.

In der statistischen Übersicht, welche auf derselben Seite dieses Berichts wiedergegeben ist, finden wir, daß von 762 Ausstellern in der Klasse der Chemikalien 200 auf England entfielen, während Deutschland, Österreich, der Zollverein und die Handelsstädte zusammen nur 136 Aussteller aufwiesen. Frankreich kam dann mit 115 Ausstellern. Es ist daran zu erinnern, daß zu der Zeit dieser Ausstellung die Entdeckung der sogenannten Anilinfarben große industrielle Erfolge und Gewinne zu zeitigen im Begriff war. Mauvein oder Anilinpurpur wurde von W. H. Perkin im Jahre 1856 entdeckt, und Anilinrot wurde zuerst industriell von Verguin und den Gebrüdern Renard in Lyon einige Jahre später entdeckt.

Es ist ferner von Interesse, hervorzuheben, daß unter den ersten Forschern und Inhabern patentierter Verfahren, welche sich auf die Herstellung von Farben aus Kohlenteer-Kohlenwasserstoffen beziehen, nur englische und französische Namen zu finden sind, mit den bemerkens-

werten Ausnahmen von Hofmann und Caro, die beide zu jener Zeit in England lebten. Zu dieser Zeit war die synthetische Chemie im modernen Sinne so gut wie unbekannt und daher auch für die Praxis bedeutungslos. Eine so wichtige Substanz, wie Salicylsäure z. B., war damals ein Laboratoriumsprodukt, das nur aus natürlichen Rohstoffen zu erhalten war.

Aber die Tätigkeit der chemischen Industriezweige in England ist nicht an Gegenständen allein, wie den Kohlenteerfarbstoffen, zu ermessen und noch weniger an der Zahl der Aussteller einer internationalen Ausstellung, selbst in jener frühen Periode in der Geschichte der Ausstellungen, wo die Fabrikanten weit mehr als jetzt sich darum bemühten, einen Platz auf ihnen zu finden. Statistische Zusammenstellungen über die Entwicklung des Alkalihandels zeigen, wie schnell die Produktion an denjenigen Waren, welche wir „schwere Chemikalien" (heavy chemicals, d. h. Produkte der chemischen Großindustrie) nennen, zu jener Zeit im Fortschreiten begriffen war.

Im folgenden sind Zahlen wiedergegeben aus den Berichten von Christian Allhusen, die sich auf 81 % der Chemikalienfabrikanten in England und die Zeit unmittelbar nach der ersten großen Weltausstellung beziehen. Diese können verglichen werden mit Statistiken, welche W. Gossage für das Jahr 1861 unmittelbar vor der Weltausstellung von 1862 in seiner Geschichte der Sodafabrikation wiedergibt:

	1852	1861
	t	t
Wasserfreie Soda	71 193	156 000
Krystallisierte Soda	61 044	104 000
Bicarbonat	5 762	13 000
Chlorkalk	13 100	20 000

Der Wert dieser Produkte für das Jahr 1852 wurde auf ungefähr $1^1/_4$ Mill. £ geschätzt, während der Wert der entsprechenden Produktion vom Jahre 1861 von Gossage auf über 2 Mill. £ berechnet worden ist.

Der Board of Trade hat kürzlich ein Bulletin herausgegeben, welches die deutsche Konkurrenz in England auf dem Chemikalienmarkt behandelt, und auf S. 2 finden wir die Bemerkung, daß die Produkte der Sodaindustrie, ausschließlich Chromate und Chlorkalk, die im Jahre 1907 in England hergestellt wurden, einen Wert von 3,39 Mill. £ besessen haben. Die Einfuhr aus Deutschland im Jahre 1912 betrug dem Werte nach nur 8700 £. Der Wert der Produktion an Chlorkalk und anderen Bleichmaterialien wurde für 1907 auf 527 000 £ geschätzt, während die Einfuhr aus Deutschland im Jahre 1912 nur einen Wert von 44 600 £ besaß.

Aus diesen Zahlen wird der einfache Schluß gezogen, daß die Einfuhr an diesen Chemikalien nach England aus Deutschland unbedeutend ist, wenn man sie vergleicht mit der Produktion dieser Waren in England selbst. Es ist klar, daß auf diesem besonderen Gebiet die englischen Fabrikanten den deutschen Wettbewerb auf dem eigenen Markte nicht zu fürchten haben.

Ähnliche Bemerkungen beziehen sich auf die Aluminiumsalze, auf Kohlenteerprodukte, die nicht Farben sind, auf Cyanverbindungen, Schwefelsäure und andere Säuren, die in dem Bulletin nachzulesen sind. Es scheint, daß die englischen Schwefelsäure- und Sodafabrikanten seit einem Jahrhundert und bis zur Gegenwart imstande gewesen sind, dem fremden Wettbewerb gegenüber sich zu behaupten, und daß sie so sehr viel beigetragen haben zu den Gewinnen und der Wohlfahrt ihres Landes.

Die außerordentlichen Fortschritte, die in allen zivilisierten Ländern in jeder Richtung gemacht worden sind, haben Bedürfnisse in immer wachsendem Maße für eine Unzahl von Materialien geschaffen, von denen viele den früheren Generationen ganz unbekannt waren. Fast alle diese Bedürfnisse verdankt man dem Fortschritt, den in unseren Zeiten die chemische Wissenschaft gemacht hat. Seit der Einführung der Kohlenteerfarbstoffe hat die Entwicklung der chemischen Theorie die Gewinnung einer großen Zahl von organischen Verbindungen im Laboratorium ermöglicht, welche entweder mit Verbindungen identisch sind, die bereits bekannt waren und in der Natur vorkommen, oder welche auf Grund ihrer sichergestellten physiologischen Wirkung unschätzbare Hilfsmittel für den Arzt und Chirurgen geliefert haben, die sich ihrer zur Linderung von Schmerzen und bei der Heilung von Krankheiten bedienen. Unter diese Zahl entfallen nicht nur Drogen für den inneren Gebrauch, sondern auch Antiseptica, deren Verwendung erst zur Zeit der Ausstellung von 1862 erkannt zu werden begann (siehe Hofmanns Bericht S. 104 bis 105).

Zu diesen Verbindungen müssen noch die ätherischen Öle und andere flüchtige aromatische Substanzen gezählt werden, durch deren Anwendung in der Parfümerie eine fabelhafte Entwicklung während der letzten dreißig Jahre hervorgerufen worden ist.

Die zahllosen Anwendungen der Photographie haben außerdem auch zu einem Bedarf für Entwickler, Fixier- und Tonmaterialien geführt und ebenso auch einen Bedarf an Platten und Films in einem sehr großen Maßstabe hervorgerufen.

Die Künste des Friedens wie die Maßnahmen des Krieges haben

fernerhin auch zu der Herstellung von Explosivstoffen zahlreicher neuer Arten geführt, die bis dahin unbekannt waren.

Es gibt noch ein weiteres Gebiet, welches besondere Hervorhebung verdient, nämlich den Bedarf an reinen Chemikalien für analytische Zwecke und wissenschaftliche Untersuchungen, der in einem außerordentlichen, allerdings schwer abschätzbaren Grade gewachsen ist, aber unzweifelhaft auch vom geschäftlichen Standpunkt aus sehr bedeutend erscheint. Die modernen Universitäten und technischen Schulen, die in ihrer überwiegenden Anzahl innerhalb der letzten vierzig Jahre entstanden sind, die große Anzahl an Nahrungsmittelchemikern, die Errichtung von chemischen Unterrichtslaboratorien in fast allen öffentlichen Schulen und Hochschulen und die zahlreichen technischen Laboratorien, welche mit Einrichtungen, wie das Laboratorium der Regierung, das National-Physikalische Laboratorium, das Reichswasseramt, verbunden sind, und viele Hunderte anderer Einrichtungen zeigen deutlich, daß es mehrere Hunderte von chemischen Laboratorien in England gibt, in welchen reine Chemikalien für analytische Zwecke erforderlich sind.

Überlassen wir nun dem Gebiet der „schweren Chemikalien" Stoffe, wie z. B. Wachwasser für die Zwecke der Landwirtschaft, rohe Desinfektionsmittel und künstliche Düngemittel, so entsteht die Fage: Wie stehen wir in England mit Rücksicht auf die Versorgung mit Drogen, Farbstoffen, photographischen Chemikalien und Parfümerien zu einer Zeit, wo viele dieser Dinge dringend gebraucht werden?

Es kann unbedingt behauptet werden, daß die Versorgungsquellen Englands in bedenklicher Weise unzureichend sind. Weiterhin können wir auf die allgemein anerkannte Tatsache hinweisen, daß viele Farbstoffe, fast alle synthetischen Drogen und photographischen Artikel systematisch aus Deutschland eingeführt sind.

Der Jahresausweis des Board of Trade für das Jahr 1913 zeigt, daß wir in diesem Jahre aus Deutschland einführten:

Alizarin und Anthracenfarbstoffe . . .	271 119 £
Anilin- und Naphthalinfarbstoffe	1 382 478 £
Synthetischen Indigo	76 681 £
	1 730 278 £.

Unter der Gruppe „Drogen, nicht besonders benannt", einschließlich medizinischer Präparate, wurde bei einer Gesamteinfuhr aus fremden Ländern und englischen Besitzungen im Werte von 1 302 860 £ mehr als

ein Viertel im Werte von 332 464 £ im Jahre 1913 aus Deutschland bezogen. Von diesem Betrag ist eine unbedeutende Menge von Farben und anderen Chemikalien aus Steinkohlenteer im Werte von 24 691 £ abzuziehen, die im Jahre 1913 nach Deutschland ausgeführt wurden. Nach dem zusammenfassenden Berichte der ersten Produktionsaufnahme durch den Zensus vom Jahre 1907 ergab sich, daß unser Land 139 000 cwt. Kohlenteerfarbstoffe herstellte im Werte von 373 000 £, eine Menge, die faktisch ganz in England verbraucht wurde.

Was die feinen Chemikalien für analytische und wissenschaftliche Zwecke anbetrifft, so liegen darüber keine Zahlen vor, aber man kann wohl sagen, daß diese Produkte in ganz unbedeutender Menge (no appreciable production) in England hergestellt werden. Wenn solch eine Behauptung Widersprüchen von seiten der Fabrikanten begegnet, welche angeben, daß sie diese Materialien liefern, so muß demgegenüber nur hingewiesen werden auf die Erfahrung von Analytikern und Leitern von Untersuchungslaboratorien, die viele von ihnen dazu gezwungen hat, für gewöhnlich sich auf die deutschen Fabrikanten bezüglich ihrer Versorgung mit einwandfreien Reagentien zu verlassen.

Wenn wir jemals in der Lage sein werden, uns selbst und unsere Kolonien mit Farbstoffen, Drogen und den übrigen feineren Chemikalien und Präparaten, die wir bei der Arbeit brauchen, zu versorgen, so wird das nur möglich sein nach einer sorgfältigen Betrachtung der Umstände, die zu der Entfernung dieser Industrien aus diesem Lande geführt haben, in welchem allerdings viele von ihnen zuerst entstanden. Außerdem wird diese Überlegung verbunden sein müssen mit dem Entschluß, sich die Lehren der Vergangenheit zu Herzen zu nehmen.

Ein Chemikalienfabrikant machte kürzlich bei der Besprechung der geringen Beachtung von feinen Chemikalien in England die Bemerkung: „Was schadet das, wenn wir nur Geld verdienen“ (what does it matter if we are making money?). Ich erlaube mir zu sagen, daß eine solche Ansicht weder Patriotismus noch Verstand zeigt. Dieselben Grundlagen, welche als Basis für die deutschen Erfolge auf dem Gebiet der Farben- und Präparatengewinnung gedient haben, gelten auch in gleicher Weise für die Gewinnung von Produkten der chemischen Großindustrie, und schon haben sich die deutschen Chemiker gerühmt, daß sie nach Sicherung des Handels auf den obengenannten Gebieten im Begriff sind, auch den Handel in Produkten der chemischen Großindustrie anzugreifen.

Der Ausfuhrhandel an Schwefelsäure allein ist bereits dreimal so groß in Deutschland im Jahre 1912 als in England im Jahre 1913, wie

sich aus den Zahlen des letzten Bulletins, welches der Board of Trade herausgegeben hat, ergibt (Commercial Intelligence Branch vom Oktober 1914).

Der kürzliche Erfolg von Prof. Haber (Karlsruhe) in der synthetischen Gewinnung des Ammoniaks aus Wasserstoff und atmosphärischem Stickstoff, ein Prozeß, der industriell durch die „Badische Gesellschaft" in Betrieb gesetzt worden ist, sollte sicherlich auch dem Nichtvoreingenommenen zu denken geben. Es ist auch keineswegs überflüssig, auf die Ausdehnung hinzuweisen, die in verschiedenen Ländern jene Operationen genommen haben, bei denen der Stickstoff der Atmosphäre gebunden werden soll, und zwar in Form von Cyanamid, von Nitriten und Nitraten. Auch hier hat Deutschland die industrielle Führung übernommen und liefert einen großen Teil des dazu notwendigen Kapitals, wobei allerdings gegenwärtig auch das englische Kapital nicht ausgeschlossen ist.

Der Machtbereich, welchen der deutsche Chemiker sich auf dem ganzen Gebiet der wissenschaftlichen und industriellen Chemie anmaßt, zeigt sich auch in dem Bericht eines Vortrags von Prof. Emil Fischer am 11. Januar 1911, den er in Gegenwart des Kaisers bei der Einweihung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft gehalten hat. Es ist außerordentlich unerfreulich, von einem so hervorragenden Mann wie Prof. Fischer, der so würdig der Achtung ist, in der Behandlung seines Themas die Anschauung vertreten zu sehen, als ob alle Gegenstände seines Vortrags in Deutschland ihren Ursprung hätten und dort zur Entwicklung gelangt wären. Perkin ist allerdings als der Entdecker des Mauveins genannt, aber jeder andere fremde Name fehlt.

Wenn ich nun versuche, einige der Umstände ins Gedächtnis zurückzurufen, welche zu dem allmählichen Übergang der Farbenindustrie von England nach Deutschland geführt haben, und auch die Mißerfolge schildere, hier eine beträchtliche Produktion an synthetischen Drogen und anderen Chemikalien, die wir jetzt so dringend brauchen, ins Leben zu rufen, so ist es nicht zum erstenmal, daß diese Tatsachen hervorgehoben worden sind und daß naheliegende Schlüsse daraus gezogen wurden.

Alle in Frage kommenden Verbindungen gehören zur organischen Chemie, und man könnte vielleicht annehmen, daß die Vernachlässigung dieses Zweiges der Wissenschaft durch die englischen Chemiker die Ursache des geschäftlichen Verlustes war. Als man Hofmann leider aus dem College of Chemistry fortgehen und nach seinem Vaterlande

zurückkehren ließ, da war deutlich längere Zeit hindurch eine Verminderung in der Ausbeute wissenschaftlicher Arbeiten zu beobachten. Aber es muß daran erinnert werden, daß die Zahl der Institute in allen Ländern, in welchen das Studium der Chemie betrieben wurde, damals verhältnismäßig klein war. Selbst in Deutschland trat die Chemische Gesellschaft in Berlin erst im Jahre 1867 ins Leben, und bis zu dieser Zeit gab es kein Laboratorium für den praktischen Unterricht in Chemie an der Universität dieser Stadt.

In den letzten dreißig Jahren jedoch hat auch das wissenschaftliche Studium in England immer größere Fortschritte, wenn auch langsamere als in Deutschland, gemacht. Die langsame Entwicklung des chemischen Unterrichts und der Forschung in England wurde von vielen dem wissenschaftsfeindlichen Einfluß zugeschrieben, der an unseren Universitäten und besonders den älteren geherrscht hat. Diese Anschauung wurde besonders klar und zwingend durch den verstorbenen Sir William Perkin in Reden, die er als Präsident in der Chemical Society und in der Society of Chemical Industry im Jahre 1885 hielt, vertreten. Bis zu dieser Zeit kann man in der Tat Oxford und Cambridge kaum von der Verantwortung für ein böses Beispiel, welches diese beiden großen Stätten der Wissenschaft gegeben haben, entlasten. Aber seither hat sich viel geändert, und große Fortschritte sind gemacht worden. Was vor allem auf den englischen Universitäten fehlt und notwendig ist, das ist die Vorschrift, daß keiner in Zukunft eine Anstellung als Professor erhalten soll oder irgendeinen Lehrauftrag auf dem Gebiet der Naturwissenschaft, der nicht seine Fähigkeit zeigt, einen wirklichen Hochschulunterricht zu erteilen und auch durch die Art seiner Untersuchungen seine Geeignetheit für seine Stellung beweist, die er auch zeigen muß, solange er sein Amt innehat. Fernerhin muß durch Änderung der Anstellungs- und Gehaltsverhältnisse dafür gesorgt werden, daß nicht nur ein Vorrat an Instrumenten und Materialien vorhanden ist, sondern eine ausreichende Anzahl von gut ausgebildeten Assistenten, die sich aus dem Kreise der vorgeschrittenen Studenten ergänzen und welche es dem Professor ermöglichen sollen, unverzüglich irgendein aussichtsreiches Gebiet der Untersuchung zu verfolgen.

Ungeachtet dieser Schwierigkeiten sind die wissenschaftlichen Chemiker Englands doch nicht müßig gewesen. Das beweisen die Transactions of the Chemical Society, die in dem Bande vom Jahre 1913 238 Abhandlungen im Umfang von mehr als 2300 Seiten umfassen. Wenn man daran erinnert, daß diese Abhandlungen die strenge Zensur des Publikationskomitees dieser Gesellschaft haben passieren müssen, so

muß das Ergebnis als ermutigend betrachtet werden. Es scheint demnach, daß nicht der wissenschaftliche Teil der chemischen Welt verantwortlich zu machen ist für die Entwicklung der letzten Jahre.

Vor vierzig Jahren hätte man sagen dürfen, daß es praktisch keine Chemiker gebe, welche in der Leitung von chemischen Fabriken in England beschäftigt gewesen seien, und unter Chemikern verstehe ich vollständig ausgebildete Männer der Wissenschaft. Wahrscheinlich würde es in den glänzenden Zeiten der Farbenindustrie schwierig gewesen sein, einen englischen Fabrikanten zu finden, der jemals etwas von der Kekuléschen Benzoltheorie gehört hätte oder der es einen Augenblick für einen praktischen Mann als notwendig erachtet haben würde, davon Notiz zu nehmen. Und doch erklärte bei dem Kekulé-Jubiläum im Jahre 1890 ein Vertreter der deutschen Teerfarbenindustrie, daß das Aufblühen dieser Industrie in Deutschland in erster Linie dieser Theorie zuzuschreiben sei. Selbst in viel späteren Zeiten wurden dem englischen Chemikalienfabrikanten zu wiederholten Malen Tatsachen vorgelegt, die seine ernste Aufmerksamkeit hätten erregen müssen. Eine der überzeugendsten Feststellungen wurde dieser Gesellschaft am 13. Mai 1886 von Prof. Meldola gemacht, und man sollte vermuten, daß die dort gegebenen Nachweise genügend gewesen wären, um einen wohlbegründeten Alarm hervorzurufen. Meldola zeigte nämlich, gestützt auf das Zeugnis einer großen Zahl von englischen Färbern, daß bereits ungefähr neun Zehntel der in England benutzten Farbstoffe aus Deutschland eingeführt wurden. In einem Vortrag vor der British Association im Jahre 1901 über die gegenseitigen Fortschritte der Teerfarbenindustrie in England und Deutschland während der letzten fünfzehn Jahre, der im Journal der Society of Dyers and Colorists im Dezember 1901 abgedruckt worden ist, zeigte Prof. Green in einwandfreier Weise die ständige Zunahme in der Einfuhr von Farbstoffen aus Deutschland nach England und die ständige Abnahme in der Produktion derartiger Fabrikate in England.

Schließlich haben wir die der ganzen Welt wohlbekannte Tatsache, daß zu den bemerkenswertesten Triumphen der deutschen chemischen Industrie die Gewinnung von synthetischem Indigo zählt, der aus Naphthalin in einem so großen Maßstabe gewonnen wird, daß er beinahe den indischen Pflanzer aus dem Felde geschlagen hat. In diesem Falle haben wir wieder einmal fast dieselbe Geschichte wie bei der Einführung des künstlichen Alizarins im Jahre 1869, ein Ereignis, dem bald die Aufgabe der Krappkultur in Südfrankreich und anderswo folgte. Heute

erfahren wir aus den Nachweisungen des Board of Trade für 1913, daß wir aus Deutschland Indigo im Werte von 76 681 £ einführen, während der Wert des natürlichen Indigos aus Indien von 124 112 £ im Jahre 1909 auf 48 203 £ im Jahre 1913 gesunken ist. Über die Ursache dieser bedenklichen Verminderung des chemischen Handels sind alle Fachleute einer Meinung.

Perkin wies bereits in seinem Vortrag vor der Chemical Society darauf hin, daß der Erfolg der deutschen Industrie der Verwendung erstklassiger Chemiker zu verdanken sei (Trans. Chem. Soc. 1884 S. 219 ff.).

Dieselbe Ansicht wurde von Prof. Meldola in seiner Abhandlung vor dieser Gesellschaft im Jahre 1886 ausgesprochen: „Die Stärke unserer Konkurrenten," sagte er, „liegt in ihren Laboratorien und nicht wie hier auf den Börsen."

Prof. Green hob als seine Ansicht in dem erwähnten Vortrag hervor, daß das Heilmittel gegenüber dem augenblicklichen Stand der Dinge nur in einer besseren Würdigung des Wertes der Wissenschaft im ganzen Lande gefunden werden könne und daß es nicht sowohl die Erziehung unserer Chemiker sei, welche fehlerhaft sei, sondern die wissenschaftliche Erziehung des ganzen Volkes. Es könne auch keine Besserung erwartet werden, bis das ganze Volk, einschließlich der Fabrikanten, von jener Täuschung befreit sein werde, daß ein Jahr oder zwei Jahre technischer Unterricht, der in einen unwissenden Schulknaben hereingepumpt würde, einen besseren Betriebschemiker hervorbringen würde als ein Universitätsunterricht in den Naturwissenschaften, der sich auf der Grundlage einer guten allgemeinen Bildung aufbaue.

Wenn dies die Ansichten der voreingenommenen englischen Chemiker sind, so können auch die Anschauungen der deutschen Fabrikanten hierfür herangezogen werden.

Im Jahre 1900 wurde bei der Eröffnung des Hofmann-Hauses in Berlin ein Vortrag von Dr. H. Brunck, der seit 1884 leitender technischer Direktor der „Badischen Kompagnie" war, über die Geschichte und Entwicklung der Indigofabrikation gehalten. Dieser Vortrag, in Form einer englischen Übersetzung, kann mit Recht als eine Predigt angesehen werden, die man den englischen Fabrikanten gehalten hat. Die Lektüre dieses Vortrags wird jeden davon überzeugen, daß der Erfolg, der erzielt worden ist, die Belohnung

einer langwierigen Forschungsarbeit im Laboratorium durch die wissenschaftlichen Chemiker darstellt. Um diese Überzeugung zu rechtfertigen, wünsche ich, ein jeder Chemikalienfabrikant in England könnte dazu veranlaßt werden, die wichtigen und beredten Worte des Verfassers zu lesen. Er würde dann bemerken, daß es nur einen Weg gibt, der zu einem dauernden industriellen Erfolg führt, nämlich den Weg, welchen die Wissenschaft zeigt.

Ich will mich hier damit begnügen, nur einen oder zwei Sätze aus dem Vortrag von Brunck zu zitieren: „Mit dankbarer Bewunderung und Ehrfurcht erinnern wir uns der unvergeßlichen Meister Kekulé und A. W. von Hofmann, deren geniale Leistungen in der Industrie die Grundlagen geschaffen haben. Wenn wir die Reihe der bis heute erzielten technischen Errungenschaften überblicken, so gedenken wir ebenso mit Dankbarkeit der fruchtbringenden Entdeckung von Graebe und Liebermann und von Peter Grieß, der schönen Arbeiten von Emil und Otto Fischer, von O. N. Witt, und so mancher Untersuchungen aus den Laboratorien unserer Hochschulen, die für die Technik Anregung und Grundlage zu neuen Fortschritten geworden.

Vor allem aber drängt sich uns der mächtige Einfluß der Arbeiten A. von Baeyers auf, dem die Teerfarbenindustrie eine große Zahl wichtiger Errungenschaften verdankt und der uns heute das Bild einer großartigen wissenschaftlichen Schöpfung entrollte, aus welcher sich für die Industrie einer ihrer schönsten Erfolge entwickeln konnte.

Aber die junge Industrie begnügte sich nicht mehr, von den Gaben zu zehren, die ihr von den wissenschaftlichen Zentren beschert wurden. Namhafte Forscher stellten sich in ihren ausschließlichen Dienst; junge Kräfte widmeten sich ihr in großer Zahl und wuchsen mit ihr heran in eifriger und zielbewußter Tätigkeit. Männer wie Caro, Glaser, Martius und später Laubenheimer, Duisberg, Bernthsen und viele andere trugen den Geist wissenschaftlicher Forschung in die technische Praxis. An der Spitze von Mitarbeitern und Schülern schufen sie Laboratorien, welche der Technik dienten, indem sie die Wissenschaft pflegten. Nicht mehr wie früher war die Industrie die ausschließlich empfangende, sie vermochte nun auch zu geben, die wissenschaftliche Forschung zu fördern und zu bereichern."

Und zusammenfassend sagt Brunck ferner: „Sie haben gesehen, daß die neue Industrie nicht ein uns vom Himmel zugefallenes unverhofftes Geschenk ist, daß vielmehr die Geistesarbeit und der Fleiß vieler Kräfte während einer langen Reihe von Jahren und schon zu einer Zeit,

wo der Erfolg noch keineswegs als sicher gelten konnte, zielbewußt zusammenwirken mußten, das Werk zur Vollendung zu bringen. Die Vorbedingungen zur praktischen Indigosynthese waren durch die Resultate langjähriger wissenschaftlicher Arbeit gegeben."

In dem Halbjahrsbericht vom April 1903 der Firma Schimmel & Co., der berühmten Fabrikantin von ätherischen Ölen, sind einige Angaben, welche die Zunahme chemischer Fabriken in Deutschland und gleichzeitig auch die Steigerung in der Zahl der in dieser Industrie beschäftigten, hochqualifizierten Arbeiter anführen. Hierüber macht die Firma folgende Bemerkung:

„Die vorangehenden Zahlen zeigen klar, daß die deutsche chemische Industrie ohne Schaden durch die Wirtschaftskrise der letzten wenigen Jahre gegangen ist. Ferner liegen keinerlei Gründe dafür zu Befürchtungen vor, daß sie durch den Wettbewerb aus dem Auslande verdrängt werden wird, solange wie die deutschen Universitäten so hervorragende Vertreter der chemischen Wissenschaft besitzen."

Es ist jetzt die Zeit, zu überlegen, was in unserem Lande getan werden sollte und was getan werden kann, um die englische chemische Industrie von jenen Vorwürfen zu befreien und das ganze Reich unabhängig in seiner Versorgung von ausländischen Quellen zu machen.

Wir brauchen viele erstklassige Chemiker, wenige Ingenieure, viel Kapital und einige gute Geschäftsleute. Eine Vereinigung dieser Elemente in dem richtigen Verhältnis bedeutet sicher einen Erfolg, und die Zeit, obwohl sie für die ganze Welt so traurig erscheint, ist jenem Unternehmen günstig.

Insofern, als die Aufgaben eines jeden und die besten Mittel zur Zusammenarbeit in der Praxis bereits auf dem Kontinent festgestellt worden sind, ist zu hoffen, daß das alte Sprichwort über die Lehren, die man vom Feinde erlangen könne — fas est et ab hoste doceri —, nicht vergessen werden wird. Kann es doch keinem Zweifel unterliegen, daß die Prinzipien, nach denen man in den deutschen chemischen Fabriken arbeitet, vor allem die Beschäftigung der wissenschaftlich hervorragendsten und geschickten Chemiker und das dauernde Zurückgreifen auf wissenschaftliche Untersuchungen, das Geheimnis ihres Erfolges gewesen ist.

Auf den englischen Hochschulen und Universitäten gibt es viele tüchtige junge Chemiker, aber noch weit mehr werden gebraucht. Hier wirken Unterricht und Industrie aufeinander ein. Wenn der Bedarf für wissenschaftliche Hilfskräfte allgemeiner wäre, so würde die Versorgung mit gut qualifizierten Leuten stark zunehmen und mehr Aufmerksamkeit

seitens der Lehrer der industriellen Seite dieses Faches gewidmet werden. Gegenwärtig ziehen andere Berufe die hervorragenden Talente Englands weit mehr an sich. Diese Anschauung darf jedoch nicht so verstanden werden, als ob jetzt nicht eine Menge von tüchtigen jungen Chemikern vorhanden wäre, die für den unmittelbaren Bedarf ausreichend erscheinen. Die Schwierigkeit besteht vielmehr darin, die Fabrikanten dazu zu veranlassen, diese Leute richtig zu verwenden. Die angebotene Bezahlung ist im allgemeinen unzureichend, und obwohl die Verhältnisse sich in den letzten Jahren etwas gebessert haben, so erwartet der Arbeitgeber doch zu häufig unmittelbare wirtschaftliche Ergebnisse von dem Engagement eines Wissenschaftlers. In den „Badischen Werken" zu Ludwigshafen hat man es für zweckmäßig gehalten, Universitätsleute auf die Empfehlung ihrer Professoren für eine Reihe von Jahren zu engagieren, und zwar zu einem Gehalt, welches die neuen Mitglieder des Chemikerstabes in den Stand setzt, wenigstens in bescheidener Weise zu leben. Man hat mir gesagt, daß in einigen amerikanischen Fabriken dasselbe System angenommen worden ist. Die jungen Leute werden dort im Untersuchungslaboratorium unter der Leitung eines Chefchemikers, der ein bestimmtes Arbeitsgebiet beaufsichtigt, beschäftigt, und man erwartet nicht, daß sie gleich einträgliche Erfindungen machen werden. Aber ihre Zukunft hängt von ihrer Tüchtigkeit und Arbeitsfreudigkeit ab, und sie richten sich danach.

Eine besondere Stellung nimmt der Ingenieur ein. Er ist natürlich unentbehrlich, aber seine Stellung hängt naturgemäß ab von der Natur der chemischen Prozesse. Soweit es sich um Gebäude handelt, um die Versorgung mit Wasser, Brennmaterial, Kraft und Elektrizität, hat der Ingenieur ein eigenes, selbständiges Gebiet, aber die Operationen, in welchen Materialien bei chemischen Prozessen gebraucht werden, die schließlich zu dem gewünschten chemischen Produkt führen, gehören dem Chemiker, und hier sollte er ausschlaggebend sein. In einigen der alten Fabriken kann wohl ein Ingenieur mit einer elementaren Kenntnis der Chemie einige Zeit auskommen, aber in der jetzigen Zeit ist ein Chemiker mit ausgedehnten Kenntnissen in physikalischer Chemie notwendig, wenn derartige Prozesse gewinnbringend durchgeführt werden sollen. Bezüglich der Gewinnung von Farben und anderen organischen synthetischen Produkten sind die Operationen in vielen Fällen so gänzlich ähnlich den Laboratoriumsprozessen, daß der Chemiker nur wenig Hilfe vom Ingenieur braucht.

Was das Kapital anbetrifft, so ist es notwendig, daran zu erinnern, daß dasselbe in reichlicher Menge geliefert werden muß. Eine

einzige Tatsache, die in dem Brunckschen Vortrag über Indigo vor vierzehn Jahren wiedergegeben ist, zeigt den Geist, in welchem die deutschen Fabrikanten das Problem der industriellen Gewinnung dieses einen Farbstoffs in Angriff nahmen. Sie haben nämlich darin ungefähr 900 000 £ für diesen Zweck investiert.

Es folgt hierauf eine längere Beschreibung der Anlagen der Firma Schimmel & Co. zu Miltitz bei Leipzig und der Werke der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen an der Hand von Lichtbildern, die für deutsche Leser ohne Interesse ist. Die letztere Schilderung schließt mit den folgenden anerkennenden Worten: „Ich zweifle, ob etwas so Vollständiges oder geschäftlich so Erfolgreiches irgendwo anders in der Welt vorhanden ist“ (I doubt if anything so complete or so commercially successful exists elsewhere in the world).

Wieviele chemische Fabrikanten unter uns können sich rühmen, daß sie die Wissenschaft so ernsthaft betrachten, und daß sie in ihren Fabriken ein so vorzüglich eingerichtetes Laboratorium mit einem sachverständigen Stab von Chemikern eingerichtet haben, deren Beschäftigung nicht auf die analytische Prüfung der Rohmaterialien oder Fabrikate beschränkt ist, sondern sich auf die systematische Bemühung, Verbesserungen in den alten Methoden einzuführen oder neue zu entdecken, erstreckt? Einige wenige vernünftige Firmen sind allerdings vorhanden, aber die angeführten Nachweise zeigen, wieviel Fehler bereits begangen sind.

Eine Reihe anderer Fragen ist kürzlich besprochen worden, mit Rücksicht auf die Umstände, welche uns der Krieg zum Bewußtsein gebracht hat. Es ist jetzt nicht die Zeit für die Diskussion über den Stand des Patentgesetzes, aber eine Reihe von Bemerkungen in dem Schimmelschen Bericht vom April 1908 zeigen, „daß große Unruhe in der deutschen chemischen Industrie durch das neue englische Patentgesetz verursacht worden ist, welches am 1. Januar 1908 in Kraft trat und wonach jedes Patent als ungültig erklärt werden konnte, wenn es ausschließlich im Ausland ohne ausreichenden Grund ausgeübt wurde. Viele Firmen wurden dadurch gezwungen, einen Teil ihrer Produktion nach England zu legen, eine Tatsache, welche im Interesse von Tausenden deutscher Arbeiter aufrichtig zu bedauern ist.“

Bezüglich des steuerfreien Alkohols weiß ich auf Grund zuverlässiger Nachrichten, daß die Gesetze in unserem Lande jetzt durchaus vergleichbar sind mit denjenigen der deutschen Regierung und daß wenig Ursache für Klagen vorhanden ist. In den meisten Fällen kann auch passend denaturierter Alkohol ohne Nachteil oder Schwierigkeit benutzt werden.

Viel besprochen wurde auch die Frage der Handelsmarken und -zeichen, die ich nicht für so wichtig halte. Bezüglich der Drogen sollte keine große Schwierigkeit darin bestehen, die Ärzte in den verhältnismäßig wenigen Fällen aufzuklären, in welchen die Namen geändert werden.

Zusammenfassend seien nur zwei Bemerkungen gemacht. Die Errichtung und Begründung einer ganz neuen Industrie in England wird die Beachtung und Unterstützung des Staates erfordern, wenn sie die Zeit des scharfen Wettbewerbes überleben will, die nach Beendigung des Krieges folgen wird. Man hat bereits die Farbenindustrie zu fördern versprochen, und zwar mit Hilfe einer bestimmten finanziellen Unterstützung, welche die Regierung geben soll. Wenn man sich aber daran erinnert, daß der Farbenfabrikant abhängig ist von der Gewinnung zahlreicher Chemikalien, welche Zwischenstadien in den Prozessen darstellen, die von den Rohmaterialien zu den Fertigfabrikaten führen, und daß ferner die Gewinnung dieser Chemikalien notwendigerweise mit derjenigen anderer Chemikalien verbunden ist, so ist zu hoffen, daß der zeitweise Schutz auch über das Gebiet der Farbenindustrie hinaus ausgedehnt werden wird.

Die andere Bemerkung mag vielleicht ein gewisses Lächeln auf seiten derjenigen Geschäftsleute hervorrufen, die nur nach Geschäftsinteressen handeln und denken. Wenn der Krieg vorbei ist, so wird eine große Versuchung dafür vorliegen, die früheren Geschäftsverbindungen mit dem Feinde wieder aufzunehmen. Die deutschen chemischen Industriellen haben eine mächtige Organisation und viele Jahre der Erfahrung hinter sich. Mögen sie alle Märkte behaupten und behalten, die sie außerhalb des britischen Reiches wiedererlangen können, aber jedermann, dem es um sein Land zu tun ist, wird sicherlich verlangen, daß das Geschäft in unserem eigenen Lande nur englischen Waren gestattet sein darf.

IV.

Die englische Teerfarbenindustrie.

Von

F. Mollwo Perkin.

(Vortrag vor der Society of Dyers and Colorists nach „The Chemical Trade Journal“ vom 21. November 1914, S. 433—435.)

Ich will zuerst eine kurze historische Skizze der Anfangszeit dieser Industrie geben, dann die Gründe besprechen, warum diese schließlich in so starkem Maße auf Deutschland überging, und zum Schluß die Frage behandeln, wie es möglich sein könne — wenigstens zum Teil — die Industrie in England wieder zu neuem Leben zu erwecken.

In den Osterferien des Jahres 1856 fand Sir William Perkin, der damals gerade 18 Jahre alt war, daß, wenn eine Lösung von Kaliumbichromat auf Anilinsulfat einwirkte, ein schwarzer Niederschlag erhalten wurde, der sich bei der Untersuchung als „Anilinpurpur“ oder „Mauvein“ erwies. Allerdings war diese Entdeckung eine Zufallsentdeckung, denn das Ziel, welches sich mein Vater gestellt hatte, war die Synthese des Chinins. Mit unseren heutigen Kenntnissen wissen wir, daß es unmöglich sein würde, das Chinin einfach durch Oxydation von Anilin synthetisch zu erhalten, aber zu jener Zeit, wo die organische Chemie sich noch im Kindheitsstadium befand, erschien eine derartige Annahme ziemlich wahrscheinlich. Im Jahre 1856 konnte man wohl annehmen, daß ein Naturprodukt synthetisch erhalten werden würde, wenn seine Bestandteile in den richtigen Verhältnissen zusammengebracht würden.

Als mein Vater dieses unerfreuliche schwarze Material entdeckt hatte, fand er, daß man aus ihm einen glänzenden Farbstoff gewinnen könne, der sich zu Färbereizwecken wohl eignete und auch durch besonders bemerkenswerte Lichtechtheit ausgezeichnet war. Nach weiteren Versuchen wurde ein Patent genommen (Nr. 1984 vom August 1856), und man beschloß, die Fabrikation des Farbstoffs zu beginnen. Im Dezember desselben Jahres hatte man die technischen Schwierigkeiten der Gewinnung von Nitrobenzol aus Benzol überwunden, und man war

imstande, auch die Gewinnung von Anilin aus Nitrobenzol im großen Maßstab durchzuführen; so wurde schließlich nach erfolgter Oxydation der neue Farbstoff „Anilinpurpur" oder „thyrischer Purpur" — wie er damals genannt wurde — auf den Markt gebracht und in der Seidenfärberei von Thomas Keith in Bethnal Green, London, benutzt.

Bezüglich des Rohmaterials, des Benzols, ist es interessant zu hören, daß dieses Produkt im Jahre 1856 nur in kleinen Mengen hergestellt wurde, und daß sich der Preis auf 5 Schilling pro Gallone für ein verhältnismäßig unreines Produkt stellte, welches vor dem Gebrauch destilliert werden mußte.

Der Steinkohlenteer selbst war damals eine unverkäufliche Ware und ein höchst lästiges Nebenprodukt für die Gasanstalten. Mit dem Aufkommen der Anilinfarben und dementsprechend stärkeren Bedarf für die im Steinkohlenteer enthaltenen Produkte änderte sich dieses Verhältnis, und allmählich wurden Teerdestillationsanlagen errichtet, die sich als eine Quelle beträchtlicher Einnahmen für die Gasindustrie erwiesen.

Die Einführung einer neuen Farbe aus einer ganz neuen Hilfsquelle erregte naturgemäß sehr große Aufmerksamkeit, und infolgedessen widmeten sich viele Mitarbeiter dem Studium dieses neu erschlossenen Gebiets, und eine beträchtliche Menge von Untersuchungen wurde mit dem Anilin und ähnlichen Produkten angestellt, so daß die Zahl der synthetisch erhaltenen Farbstoffe allmählich anwuchs. In dieser Frühzeit der Farbenindustrie wurde eine ganze Reihe von englischen Patenten genommen, obwohl natürlich ein großes Maß von Arbeit auch auf dem Kontinent bewältigt wurde. Es darf weiter nicht vergessen werden, daß eine beträchtliche Summe grundlegender Arbeiten unter Leitung des deutschen Professors Hofmann am Royal College of Chemistry ausgeführt wurde. In der Tat war der Einfluß Hofmanns von enormem Werte, da er seine Studierenden mit der Liebe zur Forschungsarbeit erfüllte und sie die Wichtigkeit gründlicher Arbeit (thoroughness in their work) lehrte. Die Deutschen erkannten wohl Hofmanns hervorragende Leistungen und veranlaßten ihn schließlich, nach seinem Vaterlande zurückzukehren und die Professur an der Berliner Universität zu übernehmen. In der Jugendzeit der Anilinfarbenindustrie waren auch, wahrscheinlich infolge des Hofmannschen Einflusses, viele deutsche Chemiker in englischen Fabriken tätig, von denen eine Anzahl nach Deutschland zurückkehrte und in höchst bedeutungsvoller Weise der deutschen Farbenindustrie Hilfe geleistet hat.

Obwohl die Fabrik in Greenford Green in Middlesex

die erste Teerfarbenfabrik war, entwickelte sich eine ganze Anzahl anderer Fabriken innerhalb weniger Jahre. Einige dieser Anlagen sind nicht mehr vorhanden, andere aber existieren noch und haben es mit einer großen Arbeiterzahl zu einer beträchtlichen Bedeutung gebracht.

Bis 1875 befand sich die englische Industrie in einer sehr günstigen Lage. Sie war dem fremden Wettbewerb durchaus gewachsen; auch wurde eine sehr große Anzahl wichtiger Patente hier in England genommen. Dr. David Price erhielt z. B. im Jahre 1859 ein Patent auf Violein, Purpurin und Rosein, die er durch Oxydation von Anilin mit Bleisuperoxyd erhielt. Medlock erhielt ein Patent für Magenta im Jahre 1860. Im gleichen Jahre entdeckte Greville Williams das neue Chinolinblau, das später als Cyanin bekannt geworden ist. Patente für violette Farbstoffe wurden im Jahre 1860 von J. Dale und Caro sowie von R. Smith und Coleman genommen. Im Jahre 1862 erhielt Perkin Patente auf eine Reihe anderer violetter Farbstoffe. 1863 entdeckte Hofmann ein Violett, das als Hofmannsviolett bekannt geworden ist und von Simpson Maule und Nicholson hergestellt wurde. Anilinschwarz, wahrscheinlich der echteste aller schwarzen Farbstoffe, wurde im Jahre 1863 von Lightfoot entdeckt.

Einen bedeutenden Schritt vorwärts in der organischen Synthese machten im Jahre 1867 die deutschen Chemiker Graebe und Liebermann, indem sie zeigten, daß der Pflanzenfarbstoff Alizarin hergestellt werden könne durch Zusammenschmelzen von Dibromanthrachinon mit Kaliumhydroxyd. Sie nahmen ein Patent auf diesen Prozeß, der jedoch zu kostspielig war, um praktisch ausgeübt zu werden.

Mein Vater hatte aus der Zeit, in der er bei Hofmann arbeitete, besondere Erfahrungen auf dem Gebiet des Anthracens gewonnen und bedeutende Mengen davon aus seiner Studentenzeit behalten. Er hatte natürlicherweise ein großes Interesse an der Frage, ob das Anthrachinon, welches aus Anthracen erhalten wird, nicht auf andere Weise in Alizarin übergeführt werden könnte. Er beschäftigte sich daher weiter mit dieser Frage und fand, daß man Alizarin gewinnen könne durch Sulfurierung von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure und nachfolgende Schmelzung mit Ätznatron. Er entdeckte auch noch ein anderes Verfahren, welches in der Chlorierung von Anthracen bestand und an die Chlorierung eine Behandlung mit Schwefelsäure und weiter mit Ätznatron anschloß. Das war von großer Bedeutung zu jener Zeit, weil hierbei schwächere Schwefelsäure verwendet werden konnte und es damals schwierig war, sehr starke Säuren zu erhalten.

Bei der Behandlung der Schmelze, die nach dem einen oder anderen Verfahren erhalten worden war, mit Säuren wurde ein gelber Niederschlag erhalten, welcher Krappbeizen außerordentlich leicht färbte. Alles Alizarin, welches bis zu jener Zeit — 1869 — benutzt worden war, war aus der Krappwurzel erhalten worden. Es war dies also die erste Synthese eines natürlichen oder pflanzlichen Farbstoffs.

Zur gleichen Zeit, als diese Versuche in England ausgeführt wurden, untersuchten die deutschen Chemiker Caro, Graebe und Liebermann diese Frage und entdeckten fast zur gleichen Zeit den Sulfurierungsprozeß. Obwohl die Patente in einem Abstand von einem Tage zur Anmeldung gelangten, wurde künstliches oder synthetisches Alzarin zuerst in unserem Lande hergestellt, und bis 1874 schickten die Deutschen nur wenig nach England.

Die Vernachlässigung wissenschaftlicher Forschung während der folgenden zehn Jahre war der Grund, weshalb der Farbstoffhandel, obwohl er von England seinen Ausgang genommen hatte, allmählich durch den deutschen Wettbewerb verdrängt wurde.

In einer Industrie, wie es die Anilinfarbenindustrie ist, ist ein beständiger Wechsel notwendig. Der Geschmack des großen Publikums wechselt ja auch. Die Farbe, welche heute modern ist, ist morgen unbeliebt. Infolgedessen braucht man eine große Zahl gut durchgebildeter chemischer Forscher, und nur die Werke gedeihen, welche die größte Zahl von neuen Farben herausbringen und zu gleicher Zeit die Herstellung von Farben und die Qualität der älteren Farbstoffe verbessern können. Das aber haben die Deutschen getan! Es ist nicht richtig zu sagen — oder höchstens in beschränktem Umfange — daß sie die Teerfarbenindustrie von uns gestohlen haben. Sicherlich ist dabei einige Räuberei (a lot of piracy) mit im Spiel gewesen. In den ersten Jahren der Industrie waren die deutschen Patentgesetze, gelinde gesagt, ein Chaos. Jeder Staat hatte seine besonderen Patentgesetze oder seine eigenen Anschauungen über die Handhabung der Patentgesetze. Deshalb war eigentlich für praktische Zwecke überhaupt kein Patentgesetz vorhanden. Infolgedessen hatten die Deutschen die geistigen Leistungen der ganzen Welt zu ihrer Verfügung, ohne dafür Abgaben zahlen zu müssen. In dem Augenblick, wo ein Patent veröffentlicht wurde, wurde es von den deutschen Firmen aufgegriffen. Wenn ein Prozeß im geheimen ausgearbeitet wurde, so entdeckten die Deutschen entweder

mit Hilfe von Untersuchungen oder mit anderen Mitteln das Wesen dieser Erfindung und eigneten es sich an.

Ich glaube nicht, daß der deutsche Wettbewerb mit Alizarin sehr bedeutend war bis zum Jahre 1874, weil bis zu jener Zeit dieser Farbstoff zu einem vernünftigen Preise hergestellt und verkauft werden konnte, der eine wesentliche Preisunterbietung seitens der Deutschen verhinderte. Kurze Zeit darauf erhöhte man jedoch die Preise für Alizarinpaste in England, und diese Preiserhöhung gab den Deutschen eine besonders günstige Gelegenheit, welche sie mit jener charakteristischen Energie aufgriffen und nunmehr die englischen Fabrikanten unterboten. Wenn nicht in patriotischem Verhalten die Türkischrot-Färbereivereinigung sich zusammengeschlossen hätte, um Alizarin herzustellen, so würde diese Fabrikation wahrscheinlich England gänzlich verlassen haben. Unter allen Umständen machten die Deutschen große Gewinne und benutzten diese in erster Linie, um ihre Kapitalsausgaben abzuschreiben und weiter, um neu zu bauen und ihre Fabriken mit glänzenden Laboratorien auszustatten, in welchen geschickte wissenschaftlich geschulte Chemiker arbeiteten. Die englischen Patentgesetze bis zum Gesetz von 1907 gestatteten fremden Nationen, jeden Prozeß in England zu patentieren, nur zu dem Zwecke, um die englische Produktion zu verhindern, während wir bei der Patentierung von Erfindungen im Auslande das betreffende Produkt in dem einzelnen Lande fabrikatorisch herstellen mußten, und zwar innerhalb einer bestimmten Zeit, oder wenigstens eine Lizenz gewähren mußten. Im Jahre 1907 wurde die Ergänzungsakte zum Patentgesetz durchgebracht, die es für einen fremden Patentinhaber notwendig machte, entweder sein Patent in England auszuüben oder eine Lizenz zu gewähren. Leider hat man so viele Hintertüren entdeckt, um die Bestimmungen dieses Gesetzes zu umgehen, so daß es nicht so erfolgreich gewirkt hat, wie man vorher angenommen hatte.

Mit unseren eigenen Patentgesetzen erzielten die Deutschen ihre größten Erfolge. In manchen Fällen war auch unser Mangel an zweckmäßigen Geschäftsmethoden und **stets** unsere Mißachtung gegenüber wissenschaftlicher Forschungsarbeit gegen uns. Wenn ein Prozeß einmal in Betrieb gebracht war, so blieb er häufig bis auf den heutigen Tag im wesentlichen rein empirisch geregelt. Ich versichere Sie, es wächst jetzt neues Leben aus den Ruinen; jawohl, ein neues Leben, aber wenn wir im Begriff sind, unseren Platz in der Industrie der Anilinfarben und der feineren Chemikalien einzunehmen, so muß dieses Leben sich als dauerhafter erweisen.

Die Frage der Kapitalbeschaffung hat auch sehr viel zu tun mit der Förderung der Teerfarbenindustrie im Auslande. In England waren alle Firmen Privatunternehmungen und vielfach — mehr oder weniger — Familienunternehmungen. Das gilt selbst heute noch im wesentlichen. In Deutschland war und ist es ganz anders. Dort gibt es kräftige Handelskonzerne, welche durch fremdes Kapital und auch durch die Banken gestützt werden. Ferner hat man einen großen Teil der Gewinne stets für die Entwicklung der Werke, für neue Maschinen und für wissenschaftliche Untersuchungen bereitgestellt. Wir Engländer sind zu geneigt gewesen, aus dem Geschäft zu viel herauszunehmen, anstatt große Reserven zu sammeln. Man könnte sagen: warum wurde nicht fremdes Kapital hineingebracht, um die Werke und ihre Produktion zu vergrößern? Der Grund hierfür war wahrscheinlich der folgende, daß das englische Kapital eine lohnendere Verwendung in der Schiffahrt und im Schiffsbau, in Steinkohlenbergwerken, auf dem Gebiet der chemischen Großindustrie, der Maschinenindustrie usw. gefunden hatte.

Eine der wichtigsten Ursachen unserer mangelnden Konkurrenzfähigkeit in der Teerfarbenindustrie, die ja in England begründet worden ist, und die wahre Ursache der deutschen Vorherrschaft, die durchaus wohl verdient war, bestand in dem Mangel an wissenschaftlichen Untersuchungen in der Industrie. Einer der Gründe, weshalb so viele Schüler Hofmanns solche Erfolge erzielten, war die Liebe zur Wissenschaft, mit der er sie erfüllte. Heute wachen unsere Industriellen langsam auf und erkennen die Notwendigkeit und den Wert wissenschaftlicher Untersuchungen an; aber lange Jahre hindurch hatte der Chemiker in den Fabriken hauptsächlich nur diejenigen Arbeiten auszuführen, die sich gewohnheitsmäßig ergaben, und niemals besaß er die notwendige Zeit oder Veranlassung, sich wissenschaftlichen Untersuchungen hinzugeben. Es ist daher kein Wunder, daß unsere Industriellen nicht imstande waren, den Wettbewerb mit den Deutschen aufrechtzuerhalten.

Als die Produktion der deutschen Fabriken zunahm, stieg auch die Zahl der angestellten Chemiker in Unternehmungen wie in der Badischen Anilin- und Sodafabrik und bei Meister, Lucius und Brüning auf über 200 wissenschaftliche Chemiker. Tatsache ist, daß die gesamte technische Leitung dort weit besser durchgebildet ist, als es hier gewöhnlich der Fall ist. Auch sind in Deutschland die Beziehungen zwischen den Professoren der Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen weit enger.

Wie könnten nun die englischen Fabrikanten, die, wenn sie nicht wissenschaftliche Untersuchungen überhaupt verachteten, ihren Wert jedenfalls nicht erkannten, unter diesen Umständen die Konkurrenz bestehen?

Während der letzten zehn Jahre haben die englischen Teerfarbenfabrikanten auf gewissen Gebieten ihre Stellung aufrechterhalten können, und es ist ihnen auch gelungen, ihre ganze Lage sogar zu verbessern dank der Tatsache, daß sie ihre technische Leitung verstärkt und verbessert haben. Aber sie sind natürlich, und werden es noch, stark in den Hintergrund gedrängt durch die enormen deutschen Fortschritte und durch die große Zahl von Produkten, welche die Deutschen den Konsumenten haben liefern können. Der Agent einer deutschen Firma kann zu dem Färber gehen und ihm alle Schattierungen anbieten, die er braucht; der englische Fabrikant kann nur einige wenige liefern — infolgedessen erhält der Deutsche den Auftrag.

Verdienen nun die Deutschen nicht in der Tat, die Indigoindustrie zu vernichten? Die Untersuchung in dieser Frage wurde in einem wahrhaft kolossalen Maßstabe betrieben. Viele Chemiker wurden für eine Zeit von über zwanzig Jahren für wissenschaftliche Untersuchungen engagiert, um dieses Produkt synthetisch herzustellen, und zwar im Großbetrieb zu einem Preise, der die Konkurrenz mit dem natürlichen Produkt oder, sozusagen, seine Unterbietung ermöglichen würde. Es ist angegeben worden, daß, bevor noch ein einziges Pfund synthetischer Indigo auf dem Markt erschien, über 1 Million £ während der zwanzig Jahre ausgegeben worden sind. Die Literatur — und zwar die Patentliteratur wie die wissenschaftliche — in dieser Frage stellt eines der glänzendsten Kapitel der Geschichte chemischer Forschungsarbeit zu technischen Zwecken dar. Wären die Indigopflanzer nicht so sicher gewesen, so würden sie, als die erste Entdeckung synthetischen Indigos im Jahre 1878 bekannt wurde, Versuche ausgeführt haben, um zu prüfen, ob sie nicht die Menge und die Qualität ihres Produktes verbessern könnten, aber sie saßen mit verschränkten Armen da. Als es zu spät war, da schrien sie, daß die Einführung des synthetischen Indigos wie ein Schlag aus heiterem Himmel käme.

Ich habe einige der hauptsächlichsten Gründe angeführt, weshalb die Teerfarbenindustrie Englands diesem Lande verloren ging. Es gibt noch einen weiteren Grund. Bei der Herstellung und Reinigung einiger

Farbstoffe braucht man notwendigerweise große Mengen von reinem Alkohol. Die enormen Kosten für reinen Alkohol in England im Verhältnis zu den Kosten in Deutschland, die der hohen Staatssteuer und weitgehenden Beschränkungen zugeschrieben werden müssen, haben den Gebrauch des Alkohols in großem Maßstabe geradezu verhindert, und diese Tatsache hat sicherlich viel dazu beigetragen, die deutschen Fabrikanten zu unterstützen. Während der letzten Jahre sind diese Beschränkungen wesentlich geändert worden, dank den ständigen Bemühungen von Thomas Tyrer, aber leider bleibt immer noch viel zu tun übrig. Obwohl die Regierung Erleichterung gewährt hat, scheinen die Beamten, welche mit der Handhabung dieser Gesetze betraut sind, zu vergessen, daß sie Beamte der Allgemeinheit sind, die an ihrem Platze stehen und für das Wohl des ganzen Landes sorgen. Einige Fabrikanten fanden meiner Kenntnis nach beim Eindringen in diese Materie, daß der Gebrauch des Alkohols so erschwert und durch bureaukratische Maßregeln derartig beschränkt wird, daß sie nicht imstande waren, aus dem Gesetze einen Vorteil zu ziehen. In dem Handel mit chemischen Präparaten ist die Verwendung von reinem Alkohol noch von größerer Bedeutung als in der Farbenindustrie. Englische Fabrikanten können guten und billigen Alkohol herstellen, wenn ein Bedarf dafür vorhanden ist; wenn aber seine Verwendung derartig durch Schwierigkeiten unterbunden wird, wie es der Fall ist, so werden die Verbraucher den Alkohol nur in möglichst geringen Mengen zur Verwendung bringen. Wie die meisten Waren kann auch der Alkohol billiger im großen als im kleinen hergestellt werden.

Die Frage der Entwicklung der Teerfarbenindustrie starrt also geradezu von Schwierigkeiten, aber sie ist eine besonders dringende Frage. Einige befürworten die Errichtung großer Werke ähnlich den Anlagen der Badischen Anilin- und Sodafabrik und vergessen dabei, daß diese Unternehmungen entstanden sind aus verhältnismäßig kleinen Anfängen heraus. Sie wollen alle Arten von Farben und auch chemische Präparate herstellen, ein Unterfangen, welches schließlich zu einem großen finanziellen Mißerfolg führen muß (a scheme which would mean in the long run huge financial disaster). Andere glauben, daß eine Anzahl kleiner Firmen verschmolzen werden solle, die gewisse und bestimmte Farbentypen herstellen könnten. Das ist sicherlich weit eher möglich.

Meine eigene Ansicht geht dahin, daß die-

jenigen Firmen, die jetzt Teerfarben herstellen, ihre Produktion vergrößern und die Erlaubnis erhalten sollten, nach gewissen deutschen Patenten zu arbeiten, daß viele der Rohprodukte in einer oder zweien der großen Gasanstalten hergestellt werden sollten, die nach Errichtung von neuen Anlagen auch gewisse Farben herstellen könnten und sich allmählich ausdehnen sollten, und daß endlich auch einige wenige neue Gesellschaften mit sorgfältig ausgearbeitetem Programm ins Leben treten sollten.

Hinsichtlich der Frage des Schutzzolls in dieser Industrie möchte ich noch ein Wort sagen. Wir wollen annehmen, daß die Regierung für ihre eigenen Zwecke nur den Gebrauch von in England hergestellten Farben gestatten würde. Aber wie soll es mit den anderen Verbrauchern werden? Es wird sehr schwierig sein, auch diese zu verpflichten. Die beste Lösung des Problems würde sein, daß man ihnen ein Interesse an den neuen Werken gibt, oder besser sie veranlaßte, ein solches Interesse zu nehmen, oder auch sich an den älteren Unternehmungen zu beteiligen. Dies war das Verfahren, welches die Türkischrot-Färberei benutzte, die zur Verhinderung des Auswanderns der Alizarinindustrie die British Alizarine Company begründete und sich verpflichtete, das Produkt derselben selbst zu verwenden. So waren sie unabhängig von den Deutschen und hatten auch ein Interesse an der Fabrikation des Produktes. Können die Textilfärber nicht etwas Ähnliches unternehmen?

Zusammenfassend möchte ich noch ein Wort über die Ungültigkeitserklärung der deutschen Patente sagen:

Nach Ausbruch des Krieges erklärte das Home Office alle deutschen und österreichischen Patente während des Krieges für ungültig. Es wurde auch hervorgehoben, daß in bestimmten Fällen englischen Fabrikanten gestattet werden würde, Lizenzen zu nehmen und nach diesen Patenten zu arbeiten. Kürzlich wurde ich jedoch durch einen hervorragenden Patentanwalt und durch einen der größten Patentagenten in London davon in Kenntnis gesetzt, daß die Lizenzerteilung von Patenten praktisch „einem toten Buchstaben gleiche“. Ferner wurde in den Fällen, wo Lizenzen erteilt worden sind, eine Abgabe für den Feind vorbehalten, und es besteht keinerlei Sicherheit, daß diejenigen, welche eine Lizenz während des Krieges er-

halten haben, nach dem Patent weiterarbeiten dürfen, wenn der Friede geschlossen sein wird.

Wenn die wirtschaftliche Entwicklung des Handels diesem Lande zugute kommen und auch in Zukunft behauptet werden soll, so ist es geradezu eine Lebensfrage, daß diese Verhältnisse aufgeklärt werden, und dazu muß die Regierung helfen.

In den letzten drei Monaten hat man außerordentlich viel geredet und wieder geredet — jetzt ist es Zeit zum Handeln!

V.

Die Gegenwart und Zukunft der englischen chemischen Industrie und der Einfluß des Krieges auf sie.

(Aus der Zeitschrift „The Chemical Trade Journal" vom 7. Nov. 1914, S. 389—390.)

Auf der Versammlung der Londoner Sektion der Society of Chemical Industry wurde am 2. November eine Aussprache über die im Titel angegebene Frage von Prof. G. G. Henderson, dem gegenwärtigen Vorsitzenden der Gesellschaft, eröffnet.

Dr. W. R. Hodgkinson, der Vorsitzende der Londoner Sektion, leitete die Verhandlung mit der Bemerkung ein, daß er nicht wisse, ob die Versammlung als eine gewöhnliche angesehen werden könne, da man unter ganz ungewöhnlichen Umständen zusammenkäme. Viele von ihnen hätten lange Zeit gedacht, daß die Society of Chemical Industry eine nützliche Gesellschaft sei, aber jetzt wäre die Zeit gekommen, wo sie sagen dürften, sie wäre überhaupt die nützlichste Gesellschaft für das ganze Land.

Prof. G. G. Henderson eröffnete dann die Aussprache. Er sagte, daß er froh darüber sei, daß die Londoner Sektion sich entschlossen habe, diese wichtigste Frage eingehend zu behandeln, und daß auch einige der anderen Sektionen die Absicht hätten, dies zu tun. Bis vor kurzer Zeit habe Deutschland hervorgehoben, daß es unseren Handel in feinen Chemikalien an sich gerissen habe und daß es auch den Handel in Produkten der chemischen Großindustrie bald ebenso an sich reißen würde. Wenn diese Behauptung richtig oder teilweise richtig wäre — und er glaube, es wäre in der Tat so —, wie hätte es zu einem derartigen Zustand kommen können? Zum Teil rühre das daher, daß die Deutschen eine ganz hervorragende geschäftliche Unternehmungslust gezeigt hätten. Sie hätten Agenten in der ganzen Welt, und ihr Konsulatsdienst habe ihnen in dieser Hinsicht eine große Unterstützung gewährt, weil praktisch jeder Konsul ein Handelsagent wäre. Aber sie hätten auch als Männer der Wissenschaft große Unternehmungslust bewiesen, da sie allen wissenschaftlichen Entdeckungen außerordentlich schnell gefolgt wären und die geschäftlichen Anwendungsmöglichkeiten dieser Entdeckungen, selbst auf

ganz entfernten Gebieten, geprüft hätten. Sie hätten zahlreiche, wohldurchgebildete wissenschaftliche Chemiker und geschickte Arbeiter und gäben auch große Summen für wissenschaftliche Untersuchungen aus. Mit einem Wort: sie verdienten ihre Erfolge durchaus. Warum habe England nicht gleichen Schritt mit seinen Konkurrenten gehalten? Es schiene ihm, als einem Beobachter dieser Dinge, daß mehrere Gründe dafür vorlägen. Einmal unsere nationale Haltung gegenüber der Wissenschaft überhaupt. Der Durchschnittsengländer und auch die regierenden Klassen zeigten nicht nur Gleichgültigkeit gegenüber den Arbeiten auf naturwissenschaftlichem Gebiete, sondern geradezu eine Abneigung dagegen. Ferner ständen wir unter gewissen fiskalischen und ökonomischen Nachteilen im Vergleich mit unseren Konkurrenten im Auslande. Ein bekanntes Beispiel sei die Schwierigkeit, Alkohol zu einem angemessenen Preise zu erhalten; er glaube jedoch, daß diese Ansicht übertrieben wäre. Viele sprächen auch über die Schwierigkeit, eine ausreichende Anzahl an Chemikern zu erhalten, aber er sähe das als vollkommenen Unsinn an. Es würden viele gut durchgebildete Chemiker in England ausgebildet, die zwar nicht alle Technologen ersten Ranges wären, aber es sein würden, wenn man ihnen Gelegenheit gebe. Es gebe drei verschiedene Arten dieser Chemiker oder — genau genommen — zwei Arten, von denen die eine noch eine Unterabteilung besitzt. Die eine Klasse wäre nur fähig, wissenschaftliche Untersuchungen auszuführen und habe keine geschäftlichen Interessen und Fähigkeiten. Die nächste Klasse wäre nicht fähig, wissenschaftliche Untersuchungen auszuführen, aber wohl imstande, den Betrieb zu leiten. In der dritten Klasse befänden sich Leute, die ihre Ausbildung den Abendschulen verdankten und ähnliche, die nicht beanspruchen könnten, höhere Stellungen zu erhalten, die aber infolge ihrer Routine imstande wären, nützliche und geschickte Vorarbeiter in chemischen Fabriken zu werden. In der Tat bestände kein Mangel an Chemikern; hätten aber unsere Fabrikanten den besten Gebrauch von diesem Material gemacht? Er glaube, daß dies nicht der Fall wäre, denn wenn es so wäre, wie hätten so viele Leute sich veranlaßt gesehen, ins Ausland zu gehen? Die chemischen Industriellen in England haben eine große Neigung dazu gezeigt, auf ihren Lorbeeren auszuruhen, und es an Unternehmungslust fehlen lassen. In jedem Unterrichtslaboratorium würden z. B. eine ganze Anzahl von Reagenzien und Apparaten mehr oder weniger direkt von unseren Konkurrenten auf dem Kontinent bezogen. Sicherlich handle es sich in jedem einzelnen Fall um kleine Mengen, aber im ganzen machten diese kleinen Mengen doch etwas sehr Großes aus. Fernerhin: warum würden in Eng-

land nicht synthetische Prozesse wie die Bindung des Stickstoffs ausgeführt? Ein Teil unserer Fabrikanten wäre völlig untätig, da sie vor allem nicht die Notwendigkeit erkannt hätten, für die Vervollständigung ihrer Kenntnisse und für Versuche größere Summen aufzuwenden. Bis vor wenigen Jahren hatten nur wenige Fabriken Untersuchungslaboratorien, obwohl sich die Dinge seither in dieser Richtung etwas verbessert haben. Vom geschäftlichen Standpunkt aus wäre es eine gute Kapitalsanlage, Untersuchungslaboratorien zu besitzen, denn sie rentierten sich selbst in kurzer Zeit. Wenn eine nähere Beziehung zwischen den Hochschullehrern und den Fabrikanten in der Industrie bestände, so würde es beiden zum Vorteil gereichen. Nach seinen Erfahrungen dächten die Fabrikanten jedoch jetzt daran, ihre bestehenden Anlagen auszudehnen und neue Industrien ins Leben zu rufen. Er glaube, ohne Widerspruch zu befürchten, sagen zu dürfen, daß die Regierung bereit wäre, denjenigen zu Hilfe zu kommen, welche neue Industrien in England ins Leben rufen könnten. Er glaube jedoch nicht, daß sie völlig von der Regierung und ihrer Hilfe abhängig sein sollten oder könnten, da sie auch ohne diese Hilfe auskommen könnten, wenn die Arbeit in der richtigen Weise ausgeführt würde. Es wäre dazu nur eine eifrige Bemühung notwendig, und sie müßten darauf vorbereitet sein, dem starken Wettbewerb standhalten zu können, der im Laufe der Zeit einsetzen würde; trotzdem könnten sie eine ganze Menge desjenigen, was sie verloren hätten, wiedererlangen, wenn sie eifrig daran arbeiteten.

Der Vorsitzende las dann einen Brief von Prof. Meldola vor, der betonte, daß er nur einen Punkt hervorheben wolle, nämlich die Politik der Steuerbehörden. Diese Frage könnte unter dem Gesichtspunkte besprochen werden, ob es nicht wünschenswert oder notwendig sei, daß die Fabrikanten eine gewisse Garantie dafür von der Regierung erhalten sollten, daß ihre Bemühungen nicht durch den zukünftigen Wettbewerb wieder unwirksam gemacht werden würden. Eine Aussprache hierüber sollte ergänzt werden durch Hinweise auf die Methoden, um diese notwendigen Garantien bieten zu können.

Prof. Frankland sagte, daß er nur ähnlich wie Prof. Henderson sprechen könne, und nicht als Fabrikant. Die Fabrikanten könnten nicht sagen, daß sie nicht vor allen diesen Dingen in früheren Zeiten gewarnt worden wären. Er habe Jahre hindurch die Notwendigkeit, wissenschaftlich gebildete Chemiker zu beschäftigen, vertreten, aber nur tauben Ohren gepredigt. Er weise jetzt darauf hin, daß vermutlich die chemischen Industriellen Englands es nicht für notwendig erachtet hätten, sich um die Herstellung von feineren Chemikalien zu bemühen und wissen-

schaftliche Untersuchungen auszuführen, da sie offenkundig auf anderen Wegen mehr Geld verdienen konnten. Er würde gern die Anschauungen verschiedener Fabrikanten über diese Frage hören. Glas, Porzellan und Filtrierpapier gehörten zu solchen Nichtigkeiten, mit denen man sich nicht zu beschäftigen für notwendig halte, und vielleicht hätten unsere Konkurrenten auf dem Kontinent, die sich später industriell entwickelt haben, es doch für zweckmäßig gehalten, „die Krumen aufzuheben, die wir übriggelassen hatten". Die chemische Industrie, welche in Deutschland so zahlreiche durchgebildete Chemiker brauchte, wie z. B. die Badische Anilin- und Sodafabrik, wäre praktisch in England überhaupt nicht vorhanden. Diese Arbeit eignete sich auch besonders für die deutsche Fähigkeit, außerordentliche Mühe auf Einzelheiten zu verwenden.

Walter Reid sagte, daß die Frage der Steuerpolitik vor allem zu beachten sei. Fabrikanten wären zu ihm gekommen und hätten gefragt, wie groß die Kosten einer Fabrikanlage sein würden, die gewisse neue Produkte herstellen solle, und er hätte ihnen gesagt, daß sie 5000 bis 10 000 £ dafür aufwenden müßten. Sie hätten dann gefragt, was mit den Anlagen beim Frieden geschehen würde; würden sie dann mit den Fabrikanten in Konkurrenz treten müssen, denen der Handel mit zwei Ländern und nicht nur mit einem offen stehe? Da diese Konkurrenten imstande wären, sowohl hier wie in ihrem eigenen Lande Freihandel zu treiben, so hätten sie eine doppelt so große Produktion und deshalb nur die halben Generalunkosten im Verhältnis zu ihrer Produktion. Es sei klar, daß die größere Produktion stets unter gleichen Bedingungen die kleinere unterbieten könne. Die deutsche Regierung unterstütze die chemische Industrie durch Ermäßigung von Frachten auf Eisenbahnen, Kanälen usw., und unsere Eisenbahnen gewährten ebenfalls ermäßigte Frachten für fremde Waren, weil, wie sie sagten, sie nur dann imstande wären, diese Waren zu befördern, wenn sie ihnen besondere Tarife gewährten. Wenn die Regierung sich an einem trustartigen Unternehmen beteilige, so könnten sie sehen, wie sie demgegenüber ihren Kampf erfolgreich durchführen könnten, und unsere chemischen Industriellen würden dann sehen können, wo sie blieben. Die Frage der Bindung des Stickstoffs wäre bereits erwähnt worden. Diese Angelegenheit wäre gegenüber Lloyd George bei Erörterung der Patentfrage in England von einer Deputation vorgebracht worden. Leider hätten sie nach einer gerichtlichen Entscheidung nicht alle die Vorteile aus dem Patentgesetz erhalten, die sie erhalten sollten. Gleichzeitig dürfe nicht vergessen werden, daß fremde Länder einen Vorsprung

auf dem Gebiet der Stickstoffbindung infolge der Wasserkraft gegenüber England besitzen.

Der Vorsitzende hob hervor, daß man die notwendige Kraft auch aus Kraftgas in England gewinnen könnte, was Reid als richtig erklärte. Er hob dann noch hervor, daß die Extrakosten zum Teil dadurch ausgeglichen würden, daß wir dem Markt Englands näher sind. Die Herstellung von Laboratoriumsapparaten sei erst im Anfangsstadium begriffen. Ein Komitee des National Physical Laboratory habe die Frage der Glasgewinnung untersucht, aber leider habe die Regierung nicht genügend Interesse hierfür gezeigt, um ein Darlehen von 1000 £ zu gewähren, welches verlangt worden wäre. Was die allgemeine Frage der Regierungsunterstützung betreffe, so glaube er, daß es besser wäre, von der Regierung zu verlangen, daß sie dem Handel eine gute Verfassung schaffe, als daß sie einzelne unterstütze.

Herr Tyrer betonte, daß der Mangel an chemischen Industriezweigen in England nicht mit der Alkoholfrage zusammenhänge. Im Jahre 1902 und 1904 habe man diese Frage eingehend behandelt. Die Londoner Handelskammer habe sie aufgegriffen und sei durch Dr. Sadler, Lord Avebury und Sir Albert Rollit unterstützt worden, und ein Komitee sei ernannt worden, dessen Mitglieder er selbst und Sir William Crookes waren. Dr. Perkin wurde als Zeuge vernommen, ob der Verlust der Anilinfarbenindustrie mit dem Mangel an Alkohol zusammenhänge, und er gab deutlich zu verstehen, daß dies nicht der Fall sei. Prof. Meldola vertrat dieselbe Anschauung fast in den gleichen Worten, und Prof. Green habe ebenso auf Grund neuerer und praktischer Erfahrung dem beigestimmt; alle Erfahrungen zeigten demnach, daß es falsch wäre, sich über Gleichgültigkeit der maßgebenden Persönlichkeiten zu beklagen. Die Behörden, die eine Einnahme von 21 Mill. £ zu verwalten hätten, müßten in ihren Maßregeln konservativ sein, doch habe man gewisse Änderungen in dem Finanzgesetz vorgenommen, um den Gebrauch von steuerfreiem Alkohol für wissenschaftliche Zwecke zu erleichtern, und die Haltung der Steuerbehörden habe sich gänzlich geändert. Früher machten sie Schwierigkeiten, aber jetzt fragten sie nach einem passenden Vergällungsmittel, um den Alkohol ungenießbar zu machen. Eine andere Frage wäre, daß Methylalkohol in hochprozentiger und reiner Form wie Äthylalkohol behandelt würde. Das sollte sicherlich geändert werden; wenn der Methylalkohol auch ebenso wie methylalkoholhaltiger Sprit getrunken werden könnte, so müßte er nichtsdestoweniger als Gift betrachtet werden. Die Behörden sollten diese Frage nicht vom Standpunkt des Non possumus untersuchen, sondern in verständnisvoller Weise, und er wäre fest davon

überzeugt, daß das Ergebnis der gegenwärtigen schrecklichen Katastrophe darin bestehen würde, daß die Behörden mehr Konzessionen machen würden. Etwas müsse sicherlich geschehen, und obwohl die Alkoholfrage keine Industriezweige vernichtet habe, so bestände doch die Notwendigkeit, Verbesserungen in dieser Richtung vorzunehmen, und gerade die gegenwärtige Lage dringe darauf hin.

Dr. Messel sagte, es wäre fraglich, ob es nicht zu spät wäre, jetzt etwas zu tun. Sie hätten über diese Frage 40 Jahre lang geschwatzt, und nichts wäre geschehen. In Deutschland wäre die Zeit des Schwatzens vorüber, und in England sollte es ebenso sein. Die Erziehung habe Fortschritte gemacht: wir hätten die Rohmaterialien, und es bestände keine Frage hinsichtlich des absoluten Alkohols. Wir sollten keine Werke errichten, wenn wir von ihnen gewisse Vorteile nur während des Krieges erwarten könnten. Wenn wir neue Industriezweige ins Leben rufen, so müssen wir darauf gefaßt sein, daß diese die üblichen Kinderkrankheiten durchmachen und dann der Konkurrenz standhalten müssen, welche notwendigerweise folgen wird.

Herr Jacques Abady meinte, daß die ganze Frage hauptsächlich eine Frage des Temperaments sei. Die fraglichen Industriezweige erforderten Eigenschaften, welche bei den Deutschen weit mehr vertreten wären als bei den Engländern, nämlich geschäftliche Unternehmungslust und geduldige Forscherarbeit.

Herr Tyrer kam auf die Frage der Bildung eines Komitees zurück und sagte, daß ein Hauptgrund dafür, daß nichts geschehen wäre, darin bestände, daß es ein halbes Dutzend Komitees gebe, die alle dasselbe täten. Der Board of Trade habe ein Komitee gebildet, um Untersuchungen über die chemische Industrie anzustellen, aber dieses Komitee habe sich als schwerfällig erwiesen, da es Konsumenten und Produzenten umfasse. Es würde daher töricht sein, von einem Komitee der Londoner Sektion zu erwarten, daß es mehr täte, als einen Warnruf zu erlassen.

VI.

Der Einfluß der gegenwärtigen Kriegskrise auf die chemische Industrie von Ostschottland.

(Bericht über die Versammlung der Society of Chemical Industry in Edinburgh am 8. Dezember 1914. Wiedergegeben nach „Journal of the Society of Chemical Industry", Nr. 7 vom 15. April 1915, S. 340—342.)

Professor Henderson, der Vorsitzende der Versammlung, sagte, daß die Gründe für die deutsche Überlegenheit in der chemischen Industrie ziemlich deutlich zutage lägen. Als Geschäftsleute hätten sie sich hervorragend eifrig und unternehmungslustig und durchaus skrupellos gezeigt; aber abgesehen vom geschäftlichen Standpunkt hätten sie sich auch in wissenschaftlicher Hinsicht außerordentlich unternehmungslustig erwiesen dadurch, daß sie aufs engste den Ergebnissen aller wissenschaftlichen Forschungen gefolgt seien und bemüht gewesen seien, sich die bestmöglichen wissenschaftlichen Hilfskräfte und Ratschläge zunutze zu machen. Sie hätten großen Mut bewiesen dadurch, daß sie enorme Geldsummen ausgäben, um ihre Kenntnisse mit Hilfe von Experimenten zu vermehren, und es bestände kein Zweifel, daß die großen Erfolge, welche die Deutschen errungen hätten, in jeder Hinsicht wohlverdient gewesen seien. In dem Bemühen, die Rückständigkeit der englischen Fabrikanten auf diesem Gebiete zu erklären, sagte er, daß ein zweifelloser Grund hierfür die allgemeine gleichgültige und sogar feindliche Haltung sei, welche England gegenüber wissenschaftlichen Forschungen beweise, eine Haltung, die sich jedoch, wie er glauben dürfe, allmählich ändere. Ferner unterläge es keinem Zweifel, daß die englischen Fabrikanten durch mancherlei Maßnahmen der Steuerverwaltung wesentlich gegenüber ihren Konkurrenten benachteiligt sind. Er hob besonders noch die Notwendigkeit systematisch betriebener Experimentalforschungen hervor und sagte, daß der Mißerfolg der englischen Fabrikanten gegenüber ihren Konkurrenten daraus entstanden sei, daß sie nicht in dem gleichen Umfang die wissenschaftlichen Hilfsquellen in der Gestalt von Menschen und zu ihrer Verfügung stehenden Materialien sich zunutze gemacht hätten. Er glaubte, daß jetzt eine außerordentlich günstige

Gelegenheit vorhanden wäre, um nicht nur den Handel den Deutschen zu entreißen, sondern, was noch weit wichtiger wäre, ihn auch dauernd zu behaupten, und es sei ihm völlig sicher, daß, wenn die englischen Fabrikanten ihre Initiative, ihren Mut und ihren Unternehmungsgeist ausreichend gebrauchen würden, sie auch bald eine sehr schnelle und erfolgreiche Industrieentwicklung bekommen würden.

A. P. Laurie sagte, daß während des letzten Herbstes der Board of Trade ein Komitee ernannt habe, das aus Fabrikanten und Männern der Wissenschaft unter dem Vorsitz von Lord Haldane gebildet worden sei. Dieses Komitee habe sich in eine Reihe von Unterkomitees geteilt, welche die Aufgabe hatten, sich mit den verschiedenen Zweigen des Chemikalienhandels zu befassen, und den Vorsitz dieser Unterkomitees habe Lord Moulton übernommen. Eine außerordentlich große Menge an informatorischen Nachrichten sei bereits gesammelt worden. Besonders merkwürdig berührte die Mitglieder des Regierungskomitees die Tatsache, wie selten Fabrikanten und Konsumenten miteinander in direkten Beziehungen ständen. Ein Fabrikant pflege wohl seine Proben an einen Vermittler zu senden, aber selbständig betreibe er den Verkauf seiner Waren nicht. Er wüßte übrigens auch nicht immer, warum er sich nicht mit dem Verkauf befasse, und in vielen Fällen wäre er sich über die Gründe hierfür ganz im unklaren, und er hätte infolgedessen auch niemals versucht, seine Geschäftsmethoden zu verbessern. Eines der Ergebnisse der Enquete sei gewesen, die Vereinigung des Fabrikanten und des Konsumenten zu ihrem gegenseitigen Vorteil herbeizuführen. Das wichtigste Gebiet, in welches er (der Vortragende) Einblick erhalten hatte, sei die Herstellung von Teerfarbstoffen und Mineralfarben. Es gäbe nur wenige Fälle, wo ein chemisches Produkt, ein Farbstoff oder eine Anstrichfarbe, welches sowohl in Deutschland als in England hergestellt würde, nicht bessere Ergebnisse in Deutschland als in England liefere. In vielen Fällen wüßte der Fabrikant nichts davon, bis er sein eigenes Muster mit dem deutschen Produkt verglichen hätte. Viele englische Fabrikanten seien damit zufrieden gewesen, wenn sie nur die Vermittler deutscher Ware an die englischen Konsumenten sein konnten. Es sei auch die Frage der unzweckmäßigen Verpackung von Bedeutung; z. B. habe ein Fabrikant eines kristallisierten Produktes seine Kristalle nicht getrocknet und dann in dieselben Eisennägel hineingeschlagen, mit dem Ergebnis, daß die ganze Ladung voll Rost war.

Das Komitee habe sich auch mit der Frage des Mangels an Vorräten befaßt; z. B. habe man gefunden, daß ein Mangel an Ultramarin und Lithopone bestände. Hierauf seien Fabrikanten gekommen und hätten die notwendigen Anstalten getroffen, ihre Produktion zu vergrößern, um diesem Mangel wirksam zu begegnen. Mit anderen Worten, die Enquete habe bereits das Gute gehabt, daß man sich bemühe, den gegenwärtigen Bedürfnissen der Lage zu genügen. Er glaube, daß früher die Fabrikanten zu kurzsichtig in dieser Hinsicht gewesen wären. Jeder habe eifersüchtig seine kleinen Geschäftsgeheimnisse gehütet und habe gefürchtet, Erkundigungen einzuziehen aus Furcht, daß er etwas von seinem Geschäft dadurch abgeben müsse, und infolgedessen habe man das Geschäft nicht so entwickelt, wie man es hätte machen können. Ferner seien große Lager an Schwerspat in England und Irland vorhanden. Diese Lager wurden mehrfach besucht und ihre Abbaubedingungen geprüft. Es gäbe in England weitausgedehnte Mineralager, die niemals sorgfältig in wissenschaftlicher Weise untersucht worden seien. Man sollte aber eine besondere Aufsichtsbehörde für jene Gebiete schaffen, in denen alle alten Minerallager und Bergwerke geprüft werden sollten und gleichzeitig eine sorgfältige Aufnahme der Lagerstätten erfolgen sollte. Die Bergbaugebiete sollten durch Schmalspurbahnen erschlossen werden. Die großen Eisenbahngesellschaften zögerten, derartige Einrichtungen zu schaffen, weil sie keine genaue Kenntnis von den Tatsachen besäßen. Noch wichtiger und wirtschaftlich bedeutungsvoller sei die Frage der Eisenbahnfrachtraten. Z. B. sei es möglich, von Deutschland nach den Londoner Docks Schwerspat für 6 sh pro Tonne zu transportieren. Solange diese Bedingungen herrschten, waren die englischen Fabrikanten in einer mißlichen Lage. Man gäbe auch an, daß der deutsche Schwerspat besser gemahlen sei als der englische. Jedoch habe eine sehr ausgedehnte Literatur über Schwerspat und Schwerspatbergbau, welche vor allem von Deutschen herrühre, gezeigt, wie der deutsche Schwerspat gemahlen würde. In England gäbe es keinen Schwerspatbergwerksbesitzer, der ein Mikroskop besäße. Das Komitee habe zahlreiche Proben von Schwerspat verschiedener Korngröße gesammelt und sie einer sorgfältigen mikroskopischen Prüfung unterworfen. Auf Grund dieser Untersuchung seien sie imstande gewesen, den Fabrikanten eine genaue Anweisung dafür zu geben, wie sie ihr Produkt verbessern können. Der englische Fabrikant habe kein Vertrauen zu dem Mann der Wissenschaft und benutze dessen Dienste nicht. Die Deutschen hätten die wissenschaftlichen Männer in der geeigneten

Weise in der chemischen Industrie verwandt. In England sei das nicht geschehen oder höchstens in sehr beschränktem Umfange.

Es sei eine vorzügliche Gelegenheit während des Krieges vorhanden, die gegenwärtige Produktion zu verbessern, wo die deutsche Konkurrenz aufgehört habe. Man sollte daher alte Fabrikanlagen beseitigen und die chemischen Fabriken mit modernen Einrichtungen versehen. Man sollte ferner die Herstellung von neuen Artikeln, die niemals zuvor in England hergestellt worden seien und die Deutschland herstelle, aufnehmen. Diese Umwandlung könne mit Mut und Kraft durchgeführt werden.

D. B. Dott sprach über die Wirkung des Krieges auf pharmazeutische Produkte und sagte, daß der Mangel an Rohmaterialien und die Unterbrechung des Absatzes sowie die Eingriffe der Regierung dem Handel weit weniger Schwierigkeiten bereitet hätten, als man anfänglich befürchtet habe. Der Preis von Chloroform, Äther, Coffein, Morphin, Salicin und Strychnin als den wichtigsten Produkten der schottischen Fabriken sei nicht sehr stark gestiegen. Die Materialien zur Herstellung dieser Produkte stammen in keiner Weise von Deutschland, obwohl man früher von dort viel Aceton bezogen habe, das zur Herstellung von Chloroform benutzt wurde. Die Weidenrinde zur Herstellung von Salicin sei hauptsächlich aus Belgien gekommen, aber Salicin sei nicht unentbehrlich. Die Preissteigerung der selteneren Alkaloide oder derjenigen Produkte, die nur in kleineren Mengen gebraucht würden, sei ziemlich stark gewesen. Das rühre daher, daß mit wenigen Ausnahmen Alkaloide wie Atropin, Cocain, Pilocarpin und Veratrin zum größten Teil aus Deutschland eingeführt worden seien. Es gäbe aber keinerlei Gründe dafür, warum man diese Produkte nicht auch in England herstellen könne. Die zur Herstellung von Atropin notwendige Belladonna wachse zwar hauptsächlich in Österreich und in Deutschland, und die Versorgung aus Kleinasien mit Opium sei unterbrochen worden, aber ausreichende Mengen seien über Persien zu beziehen. Es würde von großem Vorteil sein, wenn man aus Indien Opium beziehen könne, um daraus Morphin herzustellen. Das meiste von dort stammende Opium sei bis jetzt für diese Zwecke nicht geeignet, und das dem Mohnbau gewidmete Areal werde allmählich immer mehr vermindert. Wenn man aber diesem Anbau größere Aufmerksamkeit schenke, so sei kein ernsthafter Grund dafür vorhanden, warum man nicht auch von dort eine der persischen gleichwertige Droge beschaffen könne.

Es sei fast überflüssig hervorzuheben, daß der Krieg eine verstärkte Nachfrage nach Anästhetica, Antiseptica, Antitoxinen und Präparaten für chirurgische Zwecke geschaffen habe. Man sollte wohl erwarten,

daß wenigstens einige dieser Substanzen, die früher ausschließlich in feindlichen Ländern hergestellt wurden, in Zukunft auch in englischen Fabriken hergestellt werden würden. Hierzu seien aber noch viele Pläne auszuarbeiten und Spezialfabriken zu errichten. Auch würde ein Fabrikant nicht so leicht geneigt sein, ein neues Geschäft anzufangen, wenn die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit bestände, daß er am Ende des Krieges nicht in einer günstigen Lage gegenüber der Konkurrenz sein würde. Hierzu würde am besten ein den Verhältnissen angepaßter Einfuhrzoll dienen können.

Rutherford Hill sagte, daß der Preis des reinen Äthylalkohols so hoch sei, und zwar infolge der Beschränkungen, welche aus fiskalischen Gründen auf Produktion und Absatz gelegt seien, daß er die chemische Forschung sehr erschwere und die Entwicklung der chemischen Industrie in England verhindere. Viele der jetzt geltenden Beschränkungen könnten unbedenklich aufgehoben werden, und da reiner Methylalkohol tatsächlich nicht trinkbar sei, so sollte er auch nicht steuerpflichtig sein, so daß er ohne weiteres zur Produktion von Formaldehyd und vielen anderen chemischen Produkten gebraucht werden könne. Er betonte besonders, daß man dem Parlament mit derartigen Vorschlägen zur Sanktionierung kommen solle. Es sei auch darauf hingewiesen worden, daß die Sicherheit der Staatseinnahmen Englands darauf beruhe, daß die Bevölkerung gewohnt sei, Alkohol und Tabak zu verbrauchen. Die Jahreseinnahmen aus der Alkoholsteuer brächten etwa 21 Millionen im Jahre, daher würde es sehr schwierig sein, eine Regierung dazu zu veranlassen, daß sie den Alkohol zu gewerblichen Zwecken steuerfrei ließe. Äthylalkohol sollte selbst weit billiger herstellbar sein, als es jetzt der Fall ist. Ein großer Produzent erwähnte kürzlich, daß er reinen Alkohol zu 6 d pro Gallone herstellen könne, wenn die Steuergesetzgebung eine Änderung erfahre. Billigere Rohmaterialien könnten auch für die Alkoholgewinnung benutzt werden. Man habe in England versucht, Zuckerrüben und Kartoffeln für diese Zwecke zu verwenden, aber ohne Erfolg. Wenn man in der Lage sei, billigen Alkohol zu erhalten, so würde es möglich sein, auch selbst Aceton mit Hilfe der Oxydation zu erhalten, was jetzt wirtschaftlich unmöglich sei. Es sei zu hoffen, daß die Regierung künftighin mehr als jetzt bereit sein würde, geeignetere Vergällungsmittel zur Anwendung zu bringen. Die Regierung sollte jedenfalls jede Industrie unterstützen, die gute Aussichten biete.

J. F. Briggs sagte, daß es die Hauptsorge der Papierindustrie

in Ostschottland sei, die Espartoeinfuhr sichergestellt zu wissen. Die Deutschen wüßten wohl die guten Eigenschaften der Espartopapiere zu würdigen, ohne daß sie jedoch bisher imstande gewesen seien, eine wesentliche und erfolgreiche Papierfabrikation auf dieses Rohmaterial zu gründen. Die Anerkennung, welche englische Papiere in Deutschland gefunden hätten, zeigte sich an der weiten Verbreitung von Papieren in Deutschland, welche betrügerischerweise englische Wasserzeichen aufwiesen. Wenn man versuche, den deutschen Handel an sich zu reißen, so erscheint es uns erwünscht, die Aufmerksamkeit auf Spezialitäten zu lenken, welche infolge besonders günstiger Bedingungen in Deutschland bereits einen natürlichen Schutz genössen. Das gilt vor allem für die holzverarbeitende Industrie, die in technisch vorzüglicher Weise betrieben würde. Das gelte ferner auch von jenen Nachahmungen des Pergamentpapieres, und er sehe keinerlei Grund, weshalb nicht ein Teil dieses Handels in chemisch behandelten Pergamentpapieren an England kommen sollte. Filtrierpapier und seine Fabrikation sei in gewisser Hinsicht abhängig von der Verwendung eines sehr reinen Wassers, und die englischen Papierfabriken befänden sich im allgemeinen in dieser Hinsicht in einer recht schlechten Lage. Daß man in England durch den Mangel an Farbstoffen sehr stark betroffen worden sei, sei bekannt, und man solle deshalb zu den alten Pflanzenfarbstoffextrakten und Mineralfarben zurückkehren. Er meinte, daß ein gewisser Mangel an Freimut in der industriellen Fachpresse Englands bestände. Man widme in den englischen Handelszeitungen zu wenig Raum für die Erörterungen technischer und wissenschaftlicher Fragen durch völlig sachverständige Mitarbeiter. Der Unterschied zwischen der englischen und der deutschen Industrie bestände im wesentlichen in ihrer verschiedenen Weitsichtigkeit. Die englischen Fabrikanten seien mit wenigen Ausnahmen allzusehr geneigt, sich in die Hände der Praktiker mit ihren alten Erfahrungen zu geben. Der Geist aber, der für die Entwicklung einer großen Farbstoffindustrie und einer Industrie chemischer Präparate notwendig sei, mache die Anstellung grundlegender Versuche notwendig, bevor man die Erfahrung sprechen lasse.

Steward betonte, daß die Linoleum- und Wachstuchindustrie durch den Krieg vor allem infolge der Behinderung des Bezuges gewisser Mineralfarben aus Deutschland in Mitleidenschaft gezogen worden sei. Man brauche vor allem ein kräftiges Rot, um Effekte, wie sie bei der Türkischrot-Färberei erzielt werden, zu ermöglichen, und man suche

jetzt nach Ersatzstoffen. Man brauche auch große Mengen eines Schwarzes von pflanzlichem Ursprung, welches man vor Jahren nur aus Schottland bezog. Diese Farbe aber enthielt $2^1/_2$—13 % einer teerartigen Substanz, so daß das Schwarz nicht trocknen wollte und vielfach weich blieb, während die übrigen Farbstoffe ganz trocken waren. Eine deutsche Firma hatte ein Schwarz pflanzlichen Ursprungs angeboten, das frei von Teer war und außerdem ebensoviel kostete. Der englische Fabrikant sagte, daß er ein solches Produkt nur zu einem weit höheren Preis als früher herstellen könne, so daß er seinen Bedarf habe von Deutschland aus decken müssen. Seit dem Kriege habe man die Farbe auch aus England beziehen können, aber zu einem stark erhöhten Preise. Anderseits habe man festgestellt, daß man in England Ultramarin ebenso billig und ebenso gut wie in Deutschland kaufen könne. Das einzige Pigment, welches sie nur unter Schwierigkeiten beschaffen könnten, sei Berlinerblau, welches jetzt infolge des Mangels an Kalisalzen selten sei. Die Frage, ob Berlinerblau auch mit Hilfe von Soda hergestellt werden könne, wäre von dem Fabrikanten näher zu untersuchen. Ein Fabrikant sagte, die Farbe würde in diesem Falle nicht so kräftig ausfallen.

Tatlock sprach über die Fabrikation von Glasapparaten in England und sagte, daß die englischen Fabrikanten außerordentliche Schwierigkeiten zu überwinden haben würden, um die deutschen und österreichischen Produkte aus dem Felde zu schlagen. Die Gesamtmenge von Laboratoriumsgeräten und ähnlichen Glaswaren sei so gering im Vergleich zu anderen Glaswaren, daß es besonders schwer sei, die Fabrikanten dazu zu veranlassen, diese Fabrikation aufzunehmen. Man hoffe in kurzer Zeit Porzellan und Glaswaren auf den Markt bringen zu können, welche den deutschen Produkten gleichwertig seien. Es wäre aber sehr schwer, die Konkurrenz mit den deutschen Firmen zu bestehen, und zwar infolge der Arbeitsbedingungen in Deutschland, welche das englische Volk unbedingt ablehnen würde. So habe man z. B. kürzlich gefunden, daß das Porzellan in den Arbeitshäusern in Deutschland hergestellt würde. Es gebe keine Fabrikgesetzgebung wie in England. Mit derartigen Verhältnissen sei es natürlich ganz unmöglich, in England zu konkurrieren. Professor Henderson habe auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die Bevölkerung bereitwilliger englischen Waren den Vorzug gebe. Er finde aber nicht, daß dem so sei. Die Waren sollten billiger oder besser sein; sie würden sicherlich niemals nur aus dem Grunde gekauft werden, weil es englische Waren seien, und er glaube ganz und gar nicht, daß sie aus

dem Grunde gekauft werden sollten. Vielleicht wäre es das beste, auch weiterhin die beste und die billigste Ware zu kaufen, ganz gleich, woher sie käme.

A. P. Laurie betonte noch in der Diskussion, daß die englischen wissenschaftlichen Laboratorien herangezogen werden sollten, um technische Probleme für die Fabrikanten zu lösen. Zurzeit würde die ganze Zeit des Chemikers durch stets wiederkehrende Arbeiten in Anspruch genommen, und er habe keine Zeit, sich mit anderen Problemen zu beschäftigen. Solange nicht die Fabrikanten den Wert der Chemiker voll anerkennen würden, solange würde man keinerlei wirkliche Fortschritte gegenüber der Konkurrenz machen können, die man von Deutschland nach der Beendigung des Krieges zu gewärtigen habe. Er glaube nicht, daß die Regierung jeder Industrie eine derartige Hilfe bringen könne wie der Teerfarbenindustrie. Wir sind die Textilindustriellen der Welt, und die Unterbrechung der Farbstoffzufuhr führte eine sehr schwere Krise herbei. In diesem Fall war die Regierung durchaus berechtigt, selbständig Schritte zu ergreifen. Man brauche vor allem auch Unternehmungslust und Mut von seiten der englischen Unternehmer selbst. Die Engländer hätten die billigste Kohle und viele sonstigen Möglichkeiten zur industriellen Betätigung, und sicherlich könnten sie, von einigen wenigen Fällen abgesehen, eine Ware zu dem gleichen Preise wie die deutschen Fabrikanten herstellen.

VII.

Deutsche Methoden im Handelsverkehr.

Von

Sir William Ramsay.

(Vortrag, gehalten im „Institute of Industry and Commerce", abgedruckt in der ersten Januarnummer der Zeitschrift „Chem. News" Band 111 [1915] p. 1—2.)

Es ist bisher nicht allgemein bekannt gewesen, daß im Handelsverkehr wie im Kriege die Methoden, welche Deutschland benutzt, seit vielen Jahren vollständig organisiert worden sind. Anstatt den Handel als eine Quelle des gegenseitigen Nutzens zu betrachten, hat die deutsche Nation ihn als einen Krieg angesehen, und ebenso wie in dem gegenwärtigen Kriege alle Angriffsmethoden von den militärischen Ratgebern Deutschlands als einwandfrei betrachtet werden, so verbreitet sich auch allmählich immer mehr die Anschauung, daß die deutschen Methoden zur Förderung des Handels und der Industrie seit Jahren anderen Nationen feindlich gewesen sind. Der Krieg, in dem wir uns jetzt befinden, ist in der Tat ein Krieg, der geführt wird für die Befreiung der Nationen von der brutalen Behandlung in kommerzieller und industrieller Hinsicht, ein Krieg, der auch dazu führen soll, uns von der deutschen „Kultur" zu befreien, wie sie durch die schändlichen Handlungen ihrer Armee gekennzeichnet wird.

Bei der Jahresversammlung der „Society of Chemical Industry" im Jahre 1903 wies ich darauf hin, daß Deutschlands militärische Organisation ihr Gegenstück in der Organisation des deutschen Handels besäße; es gibt einen Reichsrat, dessen Verhandlungen geheim gehalten werden, der aber alle erreichbaren Statistiken in Erwägung zieht und soweit als möglich auf Grund dieser Statistiken gesetzgeberisch zu wirken sucht. In allen Fällen, wo bestimmte Zollsätze für notwendig befunden worden sind, sorgt dieser Reichsrat für die Einführung derselben. Wenn es aber vorteilhaft ist, diese Zölle zu beseitigen, so werden sie aufgehoben. Wo billige Frachten möglich sind, wird dafür gesorgt, denn die Eisenbahnen sind ja das Eigentum des Staates. Ich

sagte damals: „Es ist zu erwarten, daß kein Land solche Einrichtungen wirksam bekämpfen kann, wenn es nicht dieselben ebenfalls unter allen Umständen annimmt, oder wenigstens diese Methoden sorgfältig verfolgt, zu dem Zweck, um sie entweder nachzuahmen oder sie wenigstens zu durchqueren. Es handelt sich in der Tat um einen militärischen Kampf gegen uns, und wir müssen uns dagegen verteidigen."

Der Wettbewerb in dem Farbstoffhandel hat z. B. fast gänzlich die Fabrikation von Farbstoffen in England verhindert. In Deutschland befindet sich dieser Handel in den Händen gut durchgebildeter Leute, welche von einem Stab von Chemikern und Ingenieuren unterstützt werden und dauernd damit beschäftigt sind, darüber nachzusinnen, wie eine im Laboratorium oder sonstwo gemachte Entdeckung am besten ausgenutzt werden könnte. Vor allem hat man sich mit dem Problem der Beschaffung von billigem Rohmaterial beschäftigt, nach Möglichkeit die Produktion verbilligt und mit Erfolg versucht, ein allgemeines Bedürfnis für die neu dargestellten Produkte zu erwecken. Es werden auch Agenturen in der ganzen Welt aufrechterhalten, die sich damit beschäftigen, die Artikel bei den fremden Käufern einzuführen, eine Aufgabe, die durch ein ausgezeichnetes Kreditsystem noch besonders gefördert wird. Alle diese Mittel sind durchaus legitimer Natur, aber die Einrichtung eines besonderen Patentbureaus, dessen Aufgabe nicht nur darin besteht, über die Gültigkeit und den Wert von Patenten zu beraten, sondern Ratschläge zu erteilen, ob nicht die Verletzung der Patente anderer Persönlichkeiten leicht zu bewerkstelligen sei, und ob es nicht möglich sei, durch eine Patentverletzung einem Konkurrenten derartige Schwierigkeiten zu machen und ihn mit so hohen Kosten für Patentprozesse zu belasten, daß er seine Fabrikation aufgeben muß, ist nicht leicht zu verteidigen. Eine vornehme Konkurrenz zwischen den einzelnen Persönlichkeiten ist die Grundlage eines jeden Handelsverkehrs; aber unvornehme Konkurrenzmethoden, denen noch die Hilfsmittel des Staates den Rücken decken, ist dasjenige, was wir in Deutschland zu bekämpfen haben.

Es ist notwendig, weiter zu gehen; ebenso wie der deutsche Staat keine Achtung vor Verträgen gezeigt hat, ebenso wie die Führer des deutschen Heeres alle Grundsätze des Völkerrechtes gebrochen haben, und zwar in verräterischer und heuchlerischer Weise, sobald es ihrem Zweck dienlich erschien, so erscheint es geradezu verbohrt, nicht darauf besonders aufmerksam zu machen, daß die ganze deutsche Nation sich als unwürdig jeglichen Vertrauens erwiesen hat, und daß ferner Verträge im Handelsverkehr nur so lange von Mitgliedern dieses

Volkes als bindend aufgefaßt werden, als sie darin einen Vorteil erblicken, und daß daher auch jede Unanständigkeit entschuldbar ist, wenn es nur Deutschland zum Vorteil gereicht; denn es gibt eine Art eines sehr niedrig stehenden Patriotismus bei dem Durchschnittsdeutschen — „Deutschland, Deutschland über alles" — kein Zweifel, wie die Weltherrschaft Deutschlands gesichert wird.

Wir waren im Anfang des Krieges entsetzt über die Mißachtung gegenüber Verträgen, welche unser Gegner gezeigt hat. Wir sind geradezu erschüttert über die Behandlung der belgischen Nichtkämpfer, und wir sehen nach und nach ein, daß jedes Bubenstück von unseren Feinden ausgeführt wird, die sogar auf das Rote Kreuz feuern und in trügerischer Weise die weiße Fahne entfalten. Diese Handlungsweisen geschehen aber, wie ausdrücklich festgestellt sei, nicht durch einzelne Individuen, sondern auf Befehl vom Hauptquartier. Wir erkennen allmählich immer mehr, daß die deutsche Handlungsweise im Geschäftsleben auf der gleichen Höhe steht mit dem Verhalten der Deutschen im Kriege, und daß die ganze Nation angesteckt worden ist von dem Gift der Unehrenhaftigkeit und Unanständigkeit.

Natürlich gibt es auch anständige Leute unter unseren Gegnern. Von Zeit zu Zeit lesen wir von freundlichen Handlungen gegenüber unseren Verwundeten, und auf Grund meiner langjährigen Beziehungen zu Deutschland und zu den Deutschen zögere ich nicht hervorzuheben, daß es auch in diesem Lande Leute gibt, die ebenso ehrenhaft sind wie wir selbst, die Franzosen, die Amerikaner und die Vertreter anderer Völker. Aber nicht darauf ist der Hauptwert zu legen. Wogegen wir uns heute wenden müssen, das ist die Nation selbst, die man veranlaßt hat zu einer Politik der Unehrenhaftigkeit, eine Nation, welche diese Politik eben als Nation auch billigt. Die Deutschen glauben außerdem, daß diese Politik der Unehrenhaftigkeit eine erfolgreiche sein wird, und daß sie den Willen und die Kraft besitzen, diese Politik der ganzen Welt aufzudrängen. Anständig denkende Deutsche haben mehr das Ziel als die Mittel im Auge, nämlich den Vorteil und den Glanz ihres „Vaterlandes".

Ich bemerke, daß der Hauptzweck des „Institute of Industry and Commerce" darin besteht, Mittel und Wege zu finden, um diesem Angriff entgegenzutreten. Es ist aber völlig klar, daß der Friede niemals erklärt werden kann, wenn nicht durch die völlige Vernichtung des deutschen Heeres die Möglichkeit genommen wird, daß Deutschland in Zukunft einen ähnlichen Angriff dieser Art unternehmen kann, und ebenso darf auch das deutsche System im Geschäftsleben nicht weiter

existieren. Es ist wahrscheinlich besser, Wissenschaft, Industrie und Handel in gemeinsamer Arbeit zu verbinden, wie es dieses Institut beabsichtigt; wenn aber dem zukünftigen deutschen Staate gestattet wird, die Macht zu einem Wirtschaftskrieg zu behalten, so wird es nötig sein, ihn durch die organisierte britische Nation, d. h. durch den Staat, zu bekämpfen. Wenn einmal jedoch dieses Ziel erreicht werden kann, so sollten wir uns vor allem daran erinnern, daß der Handel sein Heil nicht nur im Wettbewerb, sondern im Zusammenarbeiten suchen muß, und daß unsere Interessen nicht nur darin bestehen, daß es nicht nur uns gut geht, sondern daß es auch anderen gut geht, und daß in der Tat unser Wohlergehen gebunden ist an das Gedeihen unserer Mitmenschen.

VIII.

Ueber die deutschen Methoden im Handelsverkehr.

Von

Sir William Ramsay.

(Aus der Zeitschrift „The Chemical Trade Journal" vom 30. Januar 1915, S. 97 u. 98.)

Auf der Jahresversammlung der parlamentarischen Arbeitgebervereinigung zu Manchester bemerkte Sir William Ramsay, daß es bis jetzt noch nicht genügend bekannt geworden sei, daß die deutschen Methoden im Handelsverkehr mit den Methoden im Kriege gleichbedeutend gewesen wären und es noch jetzt so weit als möglich seien. Bereits im Jahre 1903 habe er auf der Versammlung der Society of Chemical Industry unter dem Vorsitz von Herrn Ivan Lewinstein darauf hingewiesen, daß im Deutschen Reiche ein Handelsrat (Trade Council) bestände, dessen Aufgabe es wäre, den deutschen Handel zu sichern und aufrechtzuerhalten. Dieser Handelsrat habe die tatsächliche Verfügungsgewalt über Zölle, Steuern, Prämien und Frachten; seine Mitglieder wären die Vertreter der verschiedenen Handelsinteressen des Reiches, und sie handelten im allgemeinen, ohne vom Reichstag beaufsichtigt zu werden. Er wies auch auf einen einfachen Fall hin, in welchem sich die Handlungsweise dieses Handelsrats gezeigt habe. Eine gewisse englische Firma besaß ein ziemlich einträgliches Monopol an einem chemischen Produkt, welches sie mehrere Jahre hindurch aufrechterhalten hatte. Das Monopol betraf keinen patentierten Artikel, sondern ein Produkt, zu dessen Herstellung die Firma ein gutes Verfahren entdeckt hatte. Vor ungefähr sechs Jahren bemerkte diese Firma, daß ihre Kundschaft in Liverpool an deutsche Fabrikanten überzugehen drohte. Auf Befragen erfuhr sie, daß die Fracht auf diesen besonderen Artikel von Hamburg nach Liverpool ermäßigt worden sei. Unter Berücksichtigung dieser Sachlage fand die englische Firma durch die Einführung von Ersparnissen und Verbesserungen, daß sie noch imstande war, mit Erfolg in Konkurrenz zu treten. Ein Jahr später ermäßigten die deutschen Fabrikanten den Preis sehr bedeutend, so daß die englische

Firma nicht mehr verkaufen konnte, ohne starke Verluste zu haben. Es ergab sich, daß die Preisermäßigung erfolgt war infolge einer bedeutenden Exportprämie, welche den deutschen Fabrikanten durch den deutschen Staat bezahlt worden war. Die schwere Staatsmaschine wird hier also auf die Nichtigkeiten des Handels fallen gelassen und macht es unmöglich, mit solchen Methoden in erfolgreiche Konkurrenz zu treten. Eine Ware nach der anderen wird angegriffen, wo sich eine günstige Gelegenheit bietet; die englische Industrie wird vernichtet, und Deutschland erwirbt ein Monopol. K e i n Handel ist mehr sicher — auch er wird bald an die Reihe kommen.

Viel ist über die e n g l i s c h e F a r b e n g e w i n n u n g gesagt worden, und viel Unsinn ist geschrieben worden über den Mangel an jungen englischen Chemikern, die imstande wären, in dieser Industrie Hilfe zu leisten. Tatsächlich liegt k e i n M a n g e l an tüchtigen, erfinderischen, jungen englischen Chemikern vor. Infolge der Unanständigkeit (unfairness) der deutschen Konkurrenzmethoden pflegt ein Fabrikant in der Regel keine große Kapitalien zu riskieren, um damit eine Reihe von Chemikern für die Herstellung von feinen Chemikalien zu bezahlen. Er findet es einfacher, schwere Chemikalien (heavy chemicals, d. h. Produkte der chemischen Großindustrie) zu gewinnen. Aber es gibt noch andere Gründe hierfür. Die Steuer auf Methylalkohol, für die keine Rückvergütung gegeben wird, macht es unmöglich, auf ökonomische Weise Methylgruppen in Farbstoffe einzuführen. Fernerhin empfehlen auch die Beschränkungen, welche mit dem Gebrauch von steuerfreiem Alkohol verbunden sind, den Gebrauch desselben dem Fabrikanten durchaus nicht. Hierin bestehen weitere Schwierigkeiten für den englischen Farbstoffindustriellen. Endlich sind auch unsere Patentgesetze jetzt noch nicht, was sie sein könnten, obwohl ein Versuch, sie zu verbessern, erst vor kurzem unternommen ist. Der englische Fabrikant ist also auf dreifache Weise im Wettbewerb ausgeschaltet.

Am Ende dieses Krieges werden wir die Deutschen wieder als Handelsrivalen haben. Wenn dann noch ein deutscher Staat besteht, so werden unsere deutschen Konkurrenten durch diesen Staat gestützt werden. Sie werden, wie sie es vorher getan haben, unsere Erfindungen stehlen, und S c h u r k e r e i u n d B e t r u g (trickery and fraud) anwenden, um uns aus den Weltmärkten zu verdrängen, und wir wissen, daß wir keinerlei Verträge erwarten können, woran sie sich gebunden halten. Der Handel wird in der Tat in Deutschland wie der Krieg betrachtet. Wir müssen also dem Kriege durch den Krieg begegnen.

Wie kann nun dieser Krieg unternommen werden?

Ich kann nur zwei Methoden erblicken. Die eine besteht darin, einen Zoll von 25 % auf alle deutschen Waren zu legen, wenn sie nach England und seinen Kolonien eingeführt werden oder etwa zur Einfuhr angeboten werden. Die andere Methode ist vielleicht weniger geeignet, die Empfindlichkeit der Vertreter des Freihandels zu verletzen. Sie besteht darin, den Überresten der feindlichen Staaten am Ende des Krieges den Freihandel für eine Reihe von Jahren vertraglich vorzuschreiben.

Es bleibt noch zu überlegen, ob wir mächtig genug sein werden, auf dieser Maßnahme zu bestehen, und ob es gelingt, unsere Verbündeten davon zu überzeugen, daß dieselbe wahrscheinlicherweise zu dem gewünschten Ziele führen dürfte. Es bleibt uns, soweit ich übersehen kann, keine andere Wahl. Es könnte auch wünschenswert sein, gesetzlich festzulegen, daß die deutschen Dampferlinien und Frachtschiffe nicht die Häfen des englischen Reiches anlaufen dürfen.

Welche Gesichtspunkte Sie auch in Erwägung ziehen, Sie müssen anerkennen, daß die Lage eine baldige und eingehende Überlegung und tatkräftige Maßnahmen erfordert. Und diese Maßnahmen müssen von der Nation mit Hilfe der Regierung unternommen werden, wie auch die politische Zusammensetzung der Regierung am Ende des Krieges sein möge.

IX.

England und Deutschland in bezug auf den Chemikalienhandel.

Von

William Reginald Ormandy, D. Sc., F. C. S.

(Vortrag vor der Royal Society of Arts am 2. Dezember 1914, abgedruckt in „Chem. News", Band 111, S. 3—9 [3. Januar 1915].)

Der Gegenstand, über den ich heute abend sprechen will, ist keineswegs neu. Die Tatsache, daß Deutschland langsam, aber sicher die Herrschaft über den größeren Teil der chemischen Industrie der Welt erlangt hat, ist unzählige Male in den letzten vierzig Jahren unserem Vaterlande vor Augen geführt worden. Die Herrschaft Deutschlands hat sich nicht auf die sogenannte chemische Großfabrikation ausgedehnt, bei der die Fragen der Kosten des Rohmaterials, der Heizung und Fracht von entscheidender Bedeutung sind. Der gegenwärtige unglückselige Zustand, der einen großen Mangel an vielen Drogen und Chemikalien bewirkte, hat auch diese Überlegenheit Deutschlands denjenigen in deutlicher Weise bewiesen, die jetzt erfahren müssen, was die Fabrikanten seit wenigstens einer Generation gewußt und unbeachtet gelassen haben. Natürlich haben viele Versammlungen stattgefunden, in denen die Lage durch die mehr oder weniger direkt Betroffenen besprochen worden ist. Die Society of Chemical Industry hat sowohl an ihrem Hauptsitz London wie in ihren Zweigvereinen die Frage behandelt, und Dr. Mollwo Perkin hat kürzlich in der Society of British Dyers and Colourists einen interessanten Vortrag über die englische Farbstoffindustrie gehalten[1]). Ich bin daher in einem gewissen Nachteil, zumal mein Manuskript gedruckt werden muß, bevor ich eingehender den vor einer Woche hier von Sir William Tilden gehaltenen Vortrag kennen lernen kann[2]). Aus einer Unterhaltung mit Sir William Tilden ergab sich auch eine gewisse Überdeckung unserer Darlegungen, aber die Wichtigkeit des Gegenstandes

[1]) Vgl. S. 183.
[2]) Vgl. S. 168.

schien eine Überfülle zu rechtfertigen, welche mindestens dazu dienen könnte, die Notwendigkeit des Handelns zu betonen. Natürlich sind auch zahlreiche Komitees von Gesellschaften und mehr oder weniger interessierten Leuten gebildet worden. Dem Laiengemüt erscheinen derartige Komitees als Stellen, wohin die Leute gehen, um Reden zu halten, und sie nehmen naiverweise an, daß die Reden nützlich sind und einen Zweck haben. Diese Auffassung über ein Komitee ist ganz allgemein, und manche Mitglieder teilen sie auch.

In Gewaltzeiten, wie wir sie jetzt durchleben, ist es ungeheuer schwer, solche Fragen, wie wir sie heute besprechen wollen, von einem vorurteilsfreien und idealen Standpunkt aus zu betrachten. Im Bereiche dieser alten Gesellschaft, welche direkt und indirekt so viel für Wissenschaft und Industrie getan hat, die das Beste von den Völkern aller Nationalitäten genommen hat, können wir es wenigstens versuchen, uns daran zu erinnern, daß die wunderbare und komplizierte Struktur der Wissenschaft und Industrie international ist, daß sie in ihrem Wesentlichen kein Heimatland kennt, daß sie dasteht oder doch dastehen sollte als ein unlösbares Band, das die ganze Menschheit zu einem großen Ganzen verbinden sollte. Es sind Versuche gemacht worden — nach meiner Meinung sind sie töricht — den verschiedenen Ländern die Verdienste zuzuschreiben, die sie zum Fortschritt der Menschheit beigetragen haben. Mir scheint es ganz unmöglich, eine solche Zuteilung zu versuchen, wenn sie überhaupt einen Wert hat. Reine Wissenschaft und Industrie sind, soweit sie den materiellen Fortschritt betreffen, derartig miteinander verwoben, daß sie nicht getrennt betrachtet werden können. Die anscheinend unwichtige wissenschaftliche Entdeckung von heute wird morgen der Eckstein einer großen Industrie. Diejenigen, welche wissenschaftliche Entdeckungen zu industriellem Nutzen verwerten, sind der Ehre und des Lohnes ebenso wert, wie die ersten Entdecker. Geradeso, wie die Fortschritte der reinen Wissenschaft durch die Art und Genauigkeit der Instrumente begrenzt sind, sind die Fortschritte der Industrie durch die zur Verfügung stehenden Maschinen begrenzt. Die Entdecker des Spektroskops dachten wenig an das ungeheure Forschungsgebiet, das dadurch erschlossen wurde; die Entdecker der feuer- und säurebeständigen Quarzgefäße machten Fabrikationen möglich, die der Mangel an solchen Gefäßen bis dahin verhindert hatte. Der unmittelbare materielle Nutzen aus der Entdeckung neuer Mittel industrieller Anwendbarkeit wiegt bei weitem den aus theoretischen Entdeckungen auf, die auf unendlich größeren Kenntnissen beruhen.

In einer kürzlich stattgefundenen Versammlung der Gesellschaft für chemische Industrie in London — einige der dort vorgebrachten Anschauungen wurden in einer chemischen Handelszeitung kindisch genannt — bezeichnete einer der Redner den Blick in die Vergangenheit als nutzlos, da jetzt die Zeit des Handelns gekommen wäre. Das ist eine charakteristisch englische Stellungnahme. Gerade die Zeit des Handelns ist die Zeit, in der die ernsthaftesten Blicke auf die Warnungen und Lehren der Vergangenheit gerichtet werden sollten. Die wissenschaftlich so eingehend studierten Gesetze von Ursache und Wirkung lassen sich mit gleicher Genauigkeit auf die wirtschaftlichen Beziehungen der Menschen anwenden. Ein Studium der Patentliteratur unseres Landes kann jeden von der sorglosen Art überzeugen, mit der die Literatur unseres Vaterlandes vernachlässigt worden ist. Man braucht sich also nicht zu wundern, wenn die wissenschaftliche und technische Literatur fremder Sprachen so selten Beachtung findet.

Wir wollen daher annehmen, diese Anschauung nicht zu kennen, und einen kurzen Blick auf den Fortschritt der wissenschaftlichen und industriellen Entwicklung in Deutschland und bei uns werfen. Wahrscheinlich sind die Gesetze über den Einfluß der Umgebung, die sich für das Pflanzen- und Tierleben so bedeutungsvoll erwiesen haben, in gleicher Weise auf die Entwicklung der Industrien anwendbar, und außerdem müssen jene Einwirkungen wie Nationalcharakter, Erziehung und Geldbeziehungen in Betracht gezogen werden.

Industrielle Entwicklung wurde im wesentlichen Maße erst durch die Einführung der Dampfmaschine, als Krafterzeuger und Transportmittel, ermöglicht. Zu der Zeit, als diese Entwicklung bei uns einsetzte, war das übrige Europa in einem hinreichend ungeordneten Zustande, so daß unser Land, ohne ernsthafte Hindernisse zu finden, die Werkstatt der Welt werden konnte. Es bedurfte keinerlei Schlauheit, um den Ertrag unserer Walz- und Eisenwerke zu verkaufen. Amerika hatte wie ein gesund wachsendes Kind einen unstillbaren Hunger auf alle End- und Zwischenprodukte, die nur durch eine Nation hergestellt werden konnten, deren Industrie sich langsam entwickelt hatte und wohleingerichtet war. In jenen Tagen erzielten die englischen Fabrikanten bei niedrigen Löhnen und langer Arbeitszeit ungeheuren Nutzen. Die Versuche zur Weiterentwicklung der verschiedenen Industriezweige waren rein empirisch und unwissenschaftlich. Wahrscheinlich ist keine Nation so geeignet wie die angelsächsische, sich unter solchen Bedingungen schnell zu entwickeln. Unser Volk als Rasse ist

praktisch veranlagt, und solange die Weiterentwicklung nur die Anwendung eines gesunden Menschenverstandes verlangte, war der Fortschritt erstaunlich schnell. Ein sehr alter Mann, dessen Familie als eine der ersten die Fabrikation von Gußstahl aufgenommen hat, erzählte mir, daß im Anfang der Entwicklung seiner Firma es durchaus nichts Ungewöhnliches war, daß sie Bestellungen auf Tonnen von Stahl erhielt, der zur Herstellung von Bohrern und Werkzeugen zur Erschließung des jungfräulichen Reichtums Amerikas bestimmt war, in denen nicht mal ein Preis festgesetzt war. Es war nur festgesetzt, daß schnelle Lieferung in vernünftigen Grenzen jeden Preis ausgleichen würde. Die Fabrikate unserer Kesselfabriken waren in der ganzen Welt berühmt; unglaublicher Nutzen wurde erzielt von Firmen, deren Nachfolger den Wettbewerb in der neueren Zeit kaum mitmachen können. Das kam allerdings daher, daß in den Tagen des Glücks der Nutzen bis auf den letzten Pfennig verteilt wurde, daß man die Maschinen unmodern werden ließ, und daß die Arbeiter sich keineswegs weigerten, die Rolle zu spielen, die der Fabrikant ihnen in seinen profitmachenden Plänen anwies. Dr. Mollwo Perkin hat wahrscheinlich die richtige Erklärung für diese ausgesprochene Tendenz der englischen Fabrikanten gegeben, ihr eigenes Geschäft verkümmern und verbluten zu lassen.

Die schnelle Entwicklung fremder Länder verlangte ungeheure Kapitalien für Eisenbahnen, Verschiffung, Docks und Häfen und die Aufschließung von Bergwerken und Liegenschaften; man fühlte, daß man bei solchen Unternehmungen Kapital umsetzen konnte. Englische Weber und Spinner versorgten die ganze Welt mit ihren Produkten, während die Werkzeug- und Spinnmaschinenfabrikanten Tag und Nacht arbeiteten, um die fremden Käufer mit den Maschinen für ihre in der Entwicklung begriffenen Industrien zu versehen, die in späteren Jahren mit dem eigenen Markt in Wettbewerb treten sollten. Wohl hundert Jahre lang schwoll die Flut zu unserem eigenen Nutzen. Da war keine Notwendigkeit, sparsam zu wirtschaften. Die Natur hatte uns verschwenderisch mit Rohmaterial versehen; unsere insulare Lage und die Lage der Industriezentren in der Nähe der Seeküste gaben uns natürliche Vorteile, die im Verein mit unserer günstigen Stellung in internationalen Beziehungen das Anwachsen unseres materiellen Fortschritts bewirkten. Dem denkenden Geiste leuchtete es ein, daß ein solches Zusammentreffen günstiger Umstände nicht unbegrenzt andauern konnte. Wir versorgten andere Länder mit großem Nutzen für uns selbst mit allen denjenigen zum Wettbewerb mit uns notwendigen Hilfsmitteln, in denen

wir uns bis dahin eines Monopols erfreut hatten. Häufig waren unsere eigenen Werke mit veralteten Maschinen ausgerüstet, die zur Fabrikation moderner Anlagen für unsere Mitbewerber auf dem Weltmarkt verwandt wurden. Die heutige englische Industrie ist in der Lage eines Sohnes, der ein gut eingerichtetes Geschäft geerbt hat und dabei aus der Arbeit früherer Generationen ein gutes Einkommen hat. Gut ausgenutzt, könnte eine solche Situation zu vermehrtem Wohlstand führen, aber selbst eine so vorteilhafte Stellung wird zunichte gemacht, wenn das Arbeiten nach Großvaters Methoden allzulange fortgesetzt wird. Ein von Unwissenheit und Gleichgültigkeit geleitetes Vermögen kann nicht für immer erfolgreich gegen heutzutage wirksame Mächte zur Geltung gebracht werden.

Das industrielle Leben Deutschlands hat erst vor wenig mehr als einer Generation begonnen. Ein Binnenland mit geringer Seeküste, war es in allen denjenigen Bestrebungen im Nachteil, die eine Zufuhr von Rohmaterial von auswärts nötig hatten. In vieler Beziehung waren seine natürlichen Hilfsquellen verhältnismäßig arm. Deutschland hatte keine mit den Hämatiten von Cumberland vergleichbaren Eisenerze, sein Kalkstein war stark dolomitisch, seine Kohlen meist ärmerer Qualität. Frühzeitig erkannte man aber, daß ein Fortschritt einer Nation in der Lage Deutschlands nicht vollständig den Einzelbestrebungen überlassen bleiben durfte. Es wurde daher nötig erachtet, die Eisenbahnen und Kanäle zu verstaatlichen und Differentialfrachten zu bewilligen, wenn große Industrien im Innern Deutschlands fern von der Seeküste entwickelt werden sollten. Die weitsichtige Methode, mit der jedes Problem in Landwirtschaft und Industrie in Deutschland vom nationalen Standpunkt aus betrachtet wurde, kann nicht hoch genug gepriesen werden. Jedermann weiß, daß Individualität zum Wohle der ganzen Nation bis zu einem gewissen Grade gefesselt werden muß. Bei uns wuchert geradezu die Individualität, und ausgenommen in Gewaltzeiten, wie wir sie jetzt durchleben, wird sie nicht durch nationale Rücksichten gehemmt. Gerade diejenigen Leute, deren Väter den Eisenbahnen ihr Land zu unsinnig hohen Preisen verkauft haben, beklagen sich jetzt darüber, daß sie infolge der hohen Eisenbahnfrachten bei uns mit dem Geld kein Geschäft machen können, das sie von denselben Gesellschaften früher erpreßt haben. Zweifellos würden viele von denen, die früher aus einer solchen Handlungsweise ihren Nutzen gehabt haben, gern jetzt die englischen Bahnen verstaatlicht und die Frachten auf Kosten jenes geduldigen Tieres, des englischen Volkes, vermindert sehen. Während Deutschland ständig sein Netzwerk

von Wasserwegen entwickelt, gestatten wir mit üblichem Mangel an nationaler Voraussicht, daß unsere Wasserwege unter die Herrschaft der Eisenbahngesellschaften kommen.

Nachdem Deutschland die wichtige Transportfrage gelöst hatte, wurden die weiteren Richtlinien in Betracht gezogen, nach denen sich seine Industrie weiter entwickeln sollte. Die Landwirtschaft, dort wie hier die größte Einzelindustrie, erfuhr eine Pflege, die ebenso überraschend ist, wie der vollständige Mangel daran in unserem Lande. Besondere Aufforstungspläne wurden zwangsweise durchgeführt; enorme Länderstrecken, die für andere Zwecke wenig brauchbar waren, wurden mit Kartoffeln bepflanzt, die Wissenschaft wurde zu Hilfe gerufen, um neue Ausfuhrmöglichkeiten für die Kulturprodukte zu schaffen. Deutschland wurde das Hauptproduktionsland für Stärke, Zucker und Alkohol in Europa. Andere große Länderstrecken wurden zur Kultur der Zuckerrübe verwertet, und wiederum wurde die Wissenschaft zu Hilfe gerufen, um die besten Bedingungen für die Aussaat der Rüben und damit für die Gewinnung besseren Rohmaterials für die Zuckerproduktion zu finden. Wenn die Eisenherstellung eine große Industrie werden sollte, so mußten sparsame Methoden für die Verwendung minderwertiger Phosphateisensteine gefunden werden. Zu den heimatlichen Eisenlagern wurden große Mengen ausländischer Erze eingeführt, und wie erfolgreich das Problem gelöst worden ist, geht daraus hervor, daß vor 20 Jahren die deutsche Eisenproduktion ein kleiner Bruchteil der unserigen war, während heute die deutsche Ausfuhr die englische um fast 100 % übertrifft. Die Verarbeitung komplizierter Metallerze ist fast vollständig in deutschen Händen. Sie allein waren bereit, das zu den Versuchen notwendige Geld und die Zeit daran zu wenden, sie allein waren geneigt, die zu diesen komplizierten Dingen notwendigen eingehenden chemischen Kenntnisse und Sorgfalt anzuwenden. In den früheren Zeiten der chemischen Industrie war es ganz klar, daß Deutschland in den Produkten der chemischen Großindustrie, wie Soda, Natron, Schwefelsäure, Chromate usw., bei denen billige Rohmaterialien, Frachten und Heizmaterialien eine größere Rolle als chemische Kenntnisse und komplizierte Maschinen spielen, nicht konkurrenzfähig war. Aber es ist kein Zweifel, daß Deutschland bereits vor Jahren ins Werk setzte, was unser Land heute noch nicht begriffen hat, daß alle Industrie mehr und mehr wissenschaftlich wird. Eine passende Ausnutzung von Nebenprodukten kann die Lebensfähigkeit einer Industrie selbst bedingen.

Die Notwendigkeit eines weitgehenden Zusammenarbeitens in großindustriellen Fragen wurde in Deutschland in hundert Beziehungen erkannt und durchgeführt. Koksöfen mit Nebenproduktengewinnung wurden in der Nähe von Hochöfen errichtet und der Überschuß an Gas zur Krafterzeugung benutzt. Stahlwerke wurden in unmittelbarer Nähe der Hochöfen erbaut, um für den Überschuß an Kraft eine ökonomische Verwendung zu haben. Wo es möglich war, Stahlwerke in der Nähe von Koksöfen und Hochöfen anzulegen, wurde die überschüssige Energie in Form von hochgespanntem Strom weit und breit zu erstaunlich niedrigem Preise geliefert und so die Entwicklung neuer kleinerer Industriezweige in unmittelbarer Nachbarschaft ermöglicht. Die Koksöfen mit Nebenproduktengewinnung waren noch zu anderen Dingen nützlich. Langsam, aber sicher hat Deutschland seine Chemikalien-, Arzneimittel- und Farbstoffindustrie entwickelt. Manche von den Fabrikanten waren für ihre Rohmaterialien von Produkten abhängig, die sie in großen Mengen nur von uns beziehen konnten. Wir haben eine ungeheure Industrie aufgebaut sowohl in der Spinnerei und Weberei von Wolle und Baumwolle als auch in der Bleicherei, Färberei und Fertigstellnng dieser Produkte. Aber ihre Entwicklung beruht sehr wesentlich auf den aus Deutschland stammenden Farbstoffen, und während wir uns ruhig den Händen anderer überlassen, haben die Deutschen unter Anwendung von wissenschaftlichen Kenntnissen und beträchtlichem Kapital sich von uns unabhängig gemacht. Deutsches Kapital wurde wie Wasser für die Entwicklung der Teerdestillation und der nötigen Apparatefabrikation verschwendet, so daß praktisch seit 15 Jahren die gesamte Menge des hergestellten Kokses seine Ausbeute an Nebenprodukten als Rohmaterial für ihre große chemische Industrie liefert. In Deutschland entstand und entwickelte sich die Vorbehandlung minderwertiger Kohle, um sie für die Herstellung eines geeigneten Hochofenkokses vorzubereiten; erst in den letzten Jahren haben unsere Bergwerksgesellschaften den Wert einer geeigneten Wasch- und Sortieranlage für ihre Ausbeute erkannt.

Die Geschichte des Anwachsens des Superphosphathandels wäre ein schlagender Beweis für Deutschlands Anpassungsfähigkeit, aber die Kürze der Zeit gestattet nur, darauf kurz hinzuweisen.

In der ganzen Geschichte der Entwicklung der Menschheit hat kein Handel weniger seine Methoden geändert, als der der Tonwaren, und solange diese Fabrikation auf der Ausnutzung natürlich vorkommender Rohmaterialien und dem persönlichen Geschick der Arbeiter be-

ruhte, hatte unser Land die Herrschaft in dieser Industrie. In außerordentlichem Grade von der Natur in der Versorgung mit dem notwendigen Rohmaterial begünstigt, bewiesen unsere Arbeiter eine fast unnatürliche Geschicklichkeit bei der Herstellung schöner Gegenstände unter ungünstigsten Bedingungen und mit den primitivsten mechanischen Hilfsmitteln. Die Entdeckung der Möglichkeit, komplizierte Formen zu gießen, und das Anwachsen der elektrischen Industrie mit ihrem großen Bedarf an gut isolierendem Porzellan öffneten dem deutschen Mitbewerb die Tür, bis vor dem Kriege der Weltbedarf an Porzellan für den elektrischen Bedarf praktisch von Deutschland allein geliefert wurde. Der Arzneimittelhandel in Europa ist für viele Jahre ein Monopol für England gewesen, wahrscheinlich infolge des Mangels an passendem Rohmaterial in anderen Ländern, aber durch einen Aufwand von Hunderttausenden von Pfund hat sich diese Lage geändert, und hätte Deutschland nicht auf Befehl seiner militärischen Diktatoren diesen Krieg begonnen, so wäre nach meiner Überzeugung in kürzester Zeit die Herrschaft über diese Industrie in deutsche Hände gefallen.

In der kürzlich stattgefundenen Versammlung der Gesellschaft für chemische Industrie hat Professor Henderson dargelegt, daß die chemische Industrie Deutschlands nur die Entwicklung aus den Krumen, die von dem englischen Gewinn abgefallen sind, wäre, womit sie sich zu bescheiden habe. Insofern, als metallurgische Industrien notwendigerweise zu den chemischen gehören, erscheint mir der Ausdruck Krumen, angewandt auf einen Eisen- und Stahlhandel, der größer als der unsere ist, unangebracht zu sein; die Bemerkung ist nur ein unglückliches Beispiel der Bereitwilligkeit vieler Kreise, dem schon zu stark entwickelten nationalen Selbstgefühl zu schmeicheln. Die Engländer als Nation haben sich nie so bewährt, als wenn sie mit Schwierigkeiten zu kämpfen haben. Als Rasse haben wir so viel, auf das wir stolz sein können, daß es fast Verrat bedeutet, wenn diejenigen, die das Volk als Führer und Warner betrachten sollte, ihm schmeicheln und es mit geistigen Schlafmitteln in weiter anhaltenden Schlaf einlullen.

In stets wachsendem Maße ist die Bevölkerung von England und Deutschland für ihren Lebensunterhalt von der Industrie abhängig geworden. Beide Länder haben längst das Stadium überschritten, in welchem der häusliche Markt die Industrie voll beschäftigen kann. Gegenseitig die besten Kunden, müssen beide die übrige entwickelte Welt als den den ihrigen ergänzenden Markt ansehen.

Jemand hat einmal gesagt, daß eine Nation die Zeitungen hat, die sie verdient. Wenn man darnach urteilen sollte, was

in einigen Teilen der Tagespresse während der letzten Monate über den deutschen Handel erschienen ist, so ist inbrünstig zu hoffen, daß der gesunde Menschenverstand der englischen Nation hiernach nicht beurteilt werden möchte. In den letzten zehn Jahren hat sich eine Nation von über 60 Millionen in ständig zunehmendem Grade mit industriellen Operationen beschäftigt. Unsere kleinere Bevölkerung ist im großen und ganzen während dieser Zeit ebenfalls voll beschäftigt gewesen, und doch schreibt man, als ob eine Möglichkeit vorhanden wäre, daß ein großer Teil der Geschäfte der größeren Nation mit Erfolg in dem kleineren Lande aufgenommen werden könnte, dessen Volk zum größten Teil gut und mit Nutzen in den letzten zehn Jahren beschäftigt war. Dieser Unsinn bedarf keiner Widerlegung. Man entrüstet sich über die Entdeckung, daß das deutsche Volk und Kapital im Begriff ist, eine ständig wachsende Zahl von Industrien unseres Landes zu beherrschen. Ich habe nicht gesehen, daß man einen ernsthaften Versuch zu der viel ernsthafteren Aufklärung darüber gemacht hat, ob die Deutschen wünschen sollten oder imstande sein sollten, einen solchen Stützpunkt in unserem Lande zu erlangen. In wenigen Augenblicken könnte ich eine Antwort aus meiner eigenen Erfahrung geben. Wir haben schon gesehen, wie die deutsche Regierung Wissenschaft und Agrikultur bei der Aufforstung, bei der Kultivierung und Ausnutzung von Kartoffeln und Zuckerrüben zu gemeinsamer Arbeit vereinigt; durch die ganze deutsche Nationalgeschichte hindurch hat die Regierung erkannt, daß das deutsche Volk in immer wachsendem Maße von der Industrie zu leben gezwungen ist, und die moderne Industrie auf das Hand-in-Hand-Arbeiten von Wissenschaft und Kapital aufgebaut wird. Unser Land aber ist für seine bloße Existenz in weit höherem Maße von der industriellen Entwicklung abhängig, aber, was Regierungshilfe anbetrifft, möchte sich das englische Volk auf das Abschneiden von Dividendencoupons beschränken. Die deutsche Regierung ist in ihren Mitteln unverhältnismäßig beschränkter als die unserige, und doch ist die finanzielle Hilfe der deutschen Regierung für technischen Unterricht ungeheuer viel größer. Der Stand des technischen Unterrichts ist ganz unglaublich höher, zweifellos infolge des Reizes, den der einjährige Dienst im Heere denjenigen bietet, die einen gewissen hohen Grad der Bildung erreicht haben. In einem Lande, in dem die Gehälter im allgemeinen niedriger sind als bei uns, werden die führenden Männer der technischen Schulen aber weit besser bezahlt. Die Leiter dieser Schulen werden veranlaßt, sich mit allen technischen Fortschritten

bekanntzumachen. Ein rein akademischer Lehrer kann sich nicht als erstklassiger Techniker erweisen. Die Industrie engagiert mit höherem Gehalt die Mitglieder technischer Schulen, die neue Erfindungen mit Aussicht auf technische Verwertung gemacht haben, und es ist nicht ungewöhnlich, daß ein solcher Mann später von einem technischen Institut mit noch höherem Einkommen wieder gewonnen wird. Der Mann mit praktischer Erfahrung und technischen Kenntnissen ist dann für die Nation als Lehrer wertvoller als in einer Privatstellung. Wenn eine Industrie Alkohol oder Äther braucht, so gibt sich die Regierung die größte Mühe, die Sache so zu gestalten, daß keine nutzlose Störung erfolgt[1]). Daß die Regierungsbeamten eine Regierungsanordnung in so beschränkendem Sinne auslegen sollten, daß die Industrie dadurch behindert würde, kommt nicht vor. Nur in England und in der Türkei dürfen einschränkende Bestimmungen der Regierung ausgelegt werden, wie die Beamten es für gut befinden. Ich will aber nicht für einen Augenblick den Anschein erwecken, als ob ich die Frage der Verwendung von steuerfreiem Alkohol für die Hauptfrage bei unserer Vernachlässigung der Fabrikation von Chemikalien halte, ich halte diese Frage im Vergleich mit anderen nicht einmal für besonders wichtig. Ich erwähne diese Frage nur als ein Beispiel der bisherigen geringschätzenden Behandlung aller industriellen Fragen durch unsere Regierung. In gewissen Zweigen der chemischen Industrie ist die Beschaffung von reinem Alkohol und Äther von wesentlicher Bedeutung, aber dem „Möchtegern"-Fabrikanten wird von der Regierung eingeredet, daß er gar nicht über das, was nötig ist, zu urteilen habe, sondern daß die Frage von einem vom Himmel gesandten Genius ihrer Beamtenschaft geregelt werden würde, der, ebenso wie der Zeitungsschreiber einer Groschenzeitung, von der Sache viel mehr versteht als der Mann, der ihr eine Lebensarbeit gewidmet hat.

Mit aller Hilfe, die eine wohlgeneigte Regierung ihr angedeihen lassen konnte, würde aber die deutsche Industrie nicht ihren gegenwärtigen hohen Stand ohne das Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Kapital erreicht haben. Das kann am besten durch feste Beispiele erklärt werden. Nehmen

[1]) Schade, daß die gute Meinung des Vortragenden von der Sorge der Regierung für die Industrie leider nicht immer mit der praktischen Erfahrung übereinstimmt. Immerhin müssen aber die Verhältnisse bei uns geradezu den Neid der Engländer erwecken, wenn man jetzt einmal erfährt, wie wirklich die Sachen in England liegen, mit welch wunderbarem Verständnis dort die Interessen der Industrie gewahrt worden sind. Der Übersetzer.

wir einmal an, daß ein Chemiker in Deutschland eine neue und billigere Methode zur Fabrikation eines chemischen Produkts von beträchtlichem Verbrauch, oder das bei genügend niedrigem Preise ein großer Fabrikartikel werden könnte, entdeckt habe. Wenn für die Fabrikation ein beträchtliches Kapital nötig ist, wird sich der Erfinder wahrscheinlich an eine der großen Banken wenden[1]). Die deutschen Banken haben ständig bedeutende Autoritäten zu ihrer Verfügung, denen der Erfinder seine Angelegenheit vortragen muß. Ist der Bericht derselben über die wissenschaftliche Seite der Angelegenheit befriedigend, so wird die Bank ihre weitgehenden Beziehungen benutzen, um über den wahrscheinlichen Bedarf an dem neuen Produkt alles Wissenswerte zu erfahren. Ist die Aussicht befriedigend, so wird die Bank das nötige Kapital zu einem vernünftigen Zinsfuße hergeben, wobei sie sich gewisse Vergünstigungen vorbehält.

Wir haben einen Fall betrachtet, in welchem die neue Erfindung praktisch ausgenutzt werden und dies auch bis zu einem gewissen Grade experimentell nachgewiesen werden kann. Aber die Tätigkeit der deutschen Banken bleibt dabei nicht stehen. Der Erfinder kann Entdeckungen gemacht haben, deren Bedeutung mit den dem Erfinder zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht dargelegt werden kann. Er kann nur beweisen, daß durch Anwendung eines großen Kapitals und mit vieler Mühe und Zeit ein großes Resultat erwartet werden darf. Wenn die neue Erfindung die Entwicklung einer neuen Industrie verspricht, so werden die Banken stets ihre Beihilfe zu sehr verständigen Bedingungen gewähren.

Der Redner erklärt in eingehender Weise die Leichtigkeit, mit der in Deutschland von den Banken und von privater Seite große Kapitalien zu erhalten seien, wenn auch erst nach vielen Jahren eine Verzinsung zu erwarten ist, die dann aber gewöhnlich eine sehr glänzende sei, und fährt dann fort:

Nichts überrascht den Engländer mehr als die Leichtigkeit, mit der man in Deutschland Zugang zu den Leitern der großen Industrien findet. Die Direktoren der deutschen Gesellschaften sind Männer von großer Erfahrung in ihrem Geschäft. Die Idee, einen Börsenmakler oder einen pensionierten Oberst an die Spitze eines wissenschaftlich-industriellen Werkes zu setzen, würde man als eine Verrücktheit betrachten. Deutsche Fabriken werden nicht nur von Leuten geleitet, die ihr Geschäft ver-

[1]) Der sonst augenscheinlich gut orientierte Vortragende irrt hier zweifellos sich sehr in seinen Darlegungen über die Methode, wie in Deutschland im allgemeinen gute Erfindungen gefördert werden. Der Übersetzer.

stehen, sondern diese industriellen Leiter haben auch stets Zeit, Vorschläge, die ihnen gemacht werden, ernsthaft zu prüfen. Es wird mehr Ausnahme als Regel sein, wenn man in englischen Gesellschaften Direktoren fände, die fähig wären, die Wichtigkeit einer technischen Angelegenheit ihres eignen Geschäfts zu schätzen, geschweige denn zu beurteilen. Es ist für einen unbekannten Außenstehenden fast unmöglich, Zutritt zu solchen Direktoren zu erlangen, und selbst wenn der unbekannte Erfinder wirklich in den Vorhof des Allerheiligsten gelangen sollte, dann würde er finden, daß der Meistergeist so viel zu tun hat, daß er unter allen Umständen nicht die Zeit hat, einen Vorschlag gründlich zu prüfen. Die Leiter eines deutschen Geschäfts haben stets Zeit genug, um das sie Interessierende gründlich zu prüfen. Sie sind genügend technisch gebildet, um auch die Einzelheiten genau zu erforschen, da lange Erfahrung sie gelehrt hat, daß an Kleinigkeiten oft große Verfahren zugrunde gehen. Trotz ihrer Kenntnisse der Technik und des Handels sind diese Direktoren bescheiden und nicht anmaßend. Sie wissen, daß ihr Erfolg nur durch Arbeit erkauft wird, sie arbeiten von $8^1/_2$ bis $6^1/_2$ mit zwei Stunden Mittagspause, und sie arbeiten volle sechs Tage in der Woche. Zweifellos beneiden sie jenes erhabene Wesen, sie legen aber keinen Wert darauf, es zu sein, welches von 11 bis 4 mit einer Pause kräftig arbeitet, manchmal sogar fünf Tage in der Woche, und welches dann nicht nur seine alte Stellung zu bewahren, sondern sogar seine Konkurrenten zu schlagen erwartet. Sie lernen sogar fremde Sprachen, so daß sie aus den Kenntnissen, die von anderen Leuten in anderen Ländern erworben sind, Nutzen ziehen können.

Wir wollen einmal einen Augenblick annehmen, daß Deutschland Mangel an Arzneimitteln, Chemikalien und Farbstoffen und England ein Monopol in diesen Produkten habe. Außerdem wollen wir annehmen, daß der gleichzeitige Generaldirektor und erste Chemiker einer der großen englischen Fabriken selbst in Deutschland Männer gefunden hätte, mit denen er für lange Jahre Kontrakte abgeschlossen hätte und die seine wissenschaftlichen und technischen Fähigkeiten zur Erfüllung seiner Verpflichtungen voll anerkennen. Er könnte dann zu einer Bank gehen und ihr sagen: „Ich kann Ihnen zeigen, wie man eine Anzahl von photographischen Chemikalien und Arzneimitteln billiger als in dem Lande fabrizieren kann, das bisher diese Fabrikation beherrscht hat, da Sie das nötige Rohmaterial haben und da Sie sogar früher das Rohmaterial an die früheren Fabrikanten verkauft haben. Ich bringe Ihnen den Beweis, daß die Produkte zu dem halben Verkaufspreise, wie er vor dem Kriege

war, hergestellt werden können, und daß der Verkauf in Ihrem eigenen und in neutralen Ländern einige tausend Tonnen pro Jahr beträgt und daß unter normalen Verhältnissen nach Beendigung des Krieges Ihr Geschäft durch Unterbieten nicht ausgeschaltet werden kann. Schließlich bringe ich Ihnen Käufer mit Kontrakten für Hunderte von Tonnen für diese Produkte zu Preisen, die in einem Jahr bei guten Abschreibungen guten Nutzen bringen werden." Die Bank würde diese Behauptungen durch ihre Sachverständigen prüfen lassen, und innerhalb 48 Stunden würde das nötige Geld für $7^1/_2$ % Zinsen zur Verfügung stehen[1]). Der Mann mit den wissenschaftlichen, technischen und Handelskenntnissen würde in den Stand gesetzt sein, ein Geschäft zu errichten, welches für ihn selbst nutzbringend und für die Allgemeinheit wertvoll sein würde, da man in Deutschland tatsächlich eingesehen hat, daß das Kapital gute Zinsen bringen soll und nichts mehr.

Nun wollen wir einmal annehmen, die Verhältnisse lägen umgekehrt. Es wäre des Pinsels eines Hassall würdig, die Szene im Kontor einer englischen Bank zu malen, wo solch ein Vorschlag gemacht würde. Man kann sich auch vorstellen, daß der Besitzer solcher Erfahrungen sie einer vorhandenen chemischen Fabrik anbieten könnte. Da er, wie wir annehmen wollen, ein weitgereister und unterrichteter Mensch ist, würde er feststellen, daß unsere sogenannten chemischen Fabriken meistens nur Agenten für deutsche und andere Firmen sind und daß sie im übrigen Produkte umkrystallisieren oder Unkrautvertilgungsmittel mischen. Er würde entdecken, falls er überhaupt Gehör findet, daß die größeren chemischen Werke, da sie die lügenhafte Haltung der Finanzkreise ihres eigenen Landes kennen, entweder sich weigern würden, das nötige Kapital flüssig zu machen, oder die Fabrikation zu ganz unmöglichen Bedingungen unternehmen würden. Überall würde er die für ihn erstaunliche Entdeckung machen, daß niemand die Industriezweige, die er entwickeln möchte, in die Wirklichkeit umsetzt. Arzneimittel und Chemikalien für die Photographie werden in Unzenflaschen verkauft. Sollte er den Beweis versuchen, daß der Gesamthandel in photographischen Entwicklern sich auf Tausende von Tonnen pro Jahr beläuft, so würde er auf eine höfliche Ungläubigkeit stoßen. Schließlich können wir ja noch annehmen, daß unser Held sein Glück in jenem Geld-, Geistes- und Schurkereimittelpunkt, London, versuchen könnte. Durch frühere Erfahrung gewitzt, würde er wahrschein-

[1]) Ich glaube, die deutschen Banken machen es sogar noch billiger. Der Übersetzer.

lich eine geringe Menge der Produkte unter der Aufsicht des feinsten Sachverständigen, den er finden kann, fabrizieren, in einem Lande, das praktisch die betreffende Industrie nicht kennt, und er würde dann Kontrakte für die mit großem Gewinn zu fabrizierenden Produkte mit bedeutenden Männern abschließen können. Ist er in der City unbekannt, so ist hundert gegen eins zu wetten, daß er in die Hände eines gefälligen Helfershelfers einer untergeordneten Gesellschaft fällt; dann sind seine Aussichten, zu einem glücklichen Ende zu kommen, gleich Null, falls wir uns nicht in der zweiten Auflage eines Dreißigjährigen Krieges befinden. Das beste, was er erhoffen könnte, wäre, daß er ein gebundener Diener einer schwer verwässerten Gesellschaft mit knappem Kapital würde, die, durch große Vorausgaben niedergehalten, mit Direktoren und Beamten belastet ist, die nicht nur unwissend, sondern auch um die Zukunft des Geschäfts unbesorgt sind. Was er selbst aus diesem besten und größten Beweis des Fortschritts des 20. Jahrhunderts erlangen würde, ist nicht viel anders als ein Stück Papier. Er würde aber lernen, daß das vom englischen Publikum auf Grund von Prospekten, die von geldschweren Direktoren unterzeichnet sind, erpreßte Geld zum größten Teil dazu dienen muß, um Kommissionsgebühren an eine große Reihe von Zwischenschmarotzern zu bezahlen, die auf diese Weise vom Raub an der Industrie leben.

Sollte er durch ein Wunder den Klauen der oben geschilderten Art entwischen und mit reellen Kapitalisten in direkte Beziehung kommen, so würde er in praktischer Weise den durch das englische Kapital ausgeübten ungeheuren Respekt kennen lernen; er würde finden, daß er als Vertreter einer schöpferischen Industrie als ein niederes Wesen behandelt wird, das demütig dafür dankbar sein müßte, daß es mit weniger intelligenten aber sozial unendlich höherstehenden Wesen verkehren dürfe. Er würde finden, daß diese würdigen Vertreter des goldenen Kalbes keine Zeit haben, sich mit Einzelheiten zu beschäftigen. Wenn sie sich vergewissert haben, daß da wirklich Aussichten auf großen Geldgewinn vorliegen, dann ist das letzte, was sie dem Erfinder gestatten, selbst den wahren Wert dessen, was er verkaufen will, zu beweisen.

Welche Sicherheit auch den Verfahren, die er besitzt, zukommen mag, es muß dem Erfinder das Gefühl beigebracht werden, daß sie nicht mehr als ein vages Experiment sind. Wenn er, sagen wir mal, einen festen Vertrag für 40 Tonnen eines Spezialprodukts hat, das einen Nutzen von 3 Schilling pro Pfund bringt, und wenn er durch den Sachverständigen den Beweis erbracht hat, daß er das Produkt für 1 Schilling fabri-

zieren kann, dann werden sie ihm wahrscheinlich ein unzulängliches Kapital anbieten, für das sie eine kräftige Vorzugsverzinsung und den Hauptanteil des verbleibenden Nutzens verlangen werden. In seinem eigenen Lande, wo die Gehälter niedriger sind, würde er wahrscheinlich doppelt so viel Gehalt erhalten, als man ihm nun anbietet. Zweifellos würde der Wanderer aus einem fremden Lande diese Bedingungen drückend genug empfinden, wie sie schon sind, aber er muß ferner noch lernen, daß in hundert und einem Falle der geringe Rest seines Nutzens noch erkämpft werden muß. Nach den weisen Bestimmungen der Direktoren werden ihm andere Chemiker vorgesetzt. Wofür ist ein Mann Direktor, wenn er nicht eine passende Stellung für strebsame Verwandte finden kann? Die Geldleute pflegen einen geschickten Advokaten zu beschäftigen, der in verschmitzten Worten Abhandlungen und Gesellschaftsverträge abfaßt, mit denen sie bei passender Gelegenheit Anteilscheine mit Aufschlag oder mit Vorrechten herausbringen. Hierdurch machen sie es praktisch unmöglich, daß irgendwie beträchtliche Gewinnanteile in ungewünschte Richtungen gehen können. Sollte der Erfinder so kühn sein, darzulegen, daß die vorgeschlagenen Bedingungen zu hart sind, wenn man sie bei nichtausprobierten Erfindungen mit ihren Kinderkrankheiten anwenden wollte, so würden ihm die schrecklichsten Wirkungen früherer Erfahrungen vorgeführt werden. Der Ozean der Handelsgeschichte stinkt von den Leichen verkrachter Gesellschaften zur Ausbeutung chemischer und quasi-chemischer Erfindungen. Freilich würde dem Erfinder keine Zeit gelassen werden, wenn er überhaupt die nötige Erfahrung besäße, herauszufinden, warum die betreffende Gesellschaft, die ihm als warnendes Beispiel vorgeführt wird, fehlschlug, ob es an dem wirklich schlechten Verfahren lag oder, was wahrscheinlicher ist, an der modernen Krankheit der Gesellschaften mit beschränkter Haftung: Wasser im Gehirn oder besser: Wasser in den Shares. Meiner Meinung nach ist das neue Gesellschaftsgesetz mit seinem Anhang von parasitischen Nachfolgern mehr als alles andere dafür verantwortlich, daß wissenschaftliche Industrien in unserem Lande mißlingen. Je länger ich mit den Männern, die in der City etwas bedeuten, bekannt bin, um so größer wird meine Achtung vor den Arbeitenden des Nordens. Kurz vor Ausbruch des Krieges hatte ich fast einige Unterhandlungen abgeschlossen, durch die ausgesuchte englische Erfindungen einer kräftigen Gruppe deutscher Kapitalisten zugeführt werden konnten. Es hatte sich längst herausgestellt, daß es Zeit- und Kraftvergeudung war, dafür die Beachtung seitens

englischer Fabrikanten oder Kapitalisten zu erlangen. Es erwies sich als möglich, in einer Woche in Deutschland weiter zu kommen als in England in einem Jahre. In manchen Fällen bestanden die deutschen Kapitalisten darauf, neben dem deutschen Patent auch das englische zu erwerben. Sie wußten, daß England ein großer Markt für die Sache und der bei weitem beste Mittelpunkt zum Ausbau eines Exporthandels war; sie wußten aber auch, wie geringe Konkurrenz sie in unserem Lande vorfinden würden. Sie hatten aus früheren Erfahrungen gelernt, daß es keinen Zweck hatte, ihre Erfindungen uns anzubieten, und in einer großen, stets wachsenden Zahl von Fällen verschafften sie sich, überzeugt vom großen Wert ihrer Verfahren, die Kontrolle in englischen Gesellschaften, um diese zur Aufnahme neuer, für den Fortschritt der betreffenden Industrie unumgänglich notwendiger Methoden zwingen zu können. Wenn ein Deutscher eine neue Methode zur Verbesserung der Ausbeute oder Verbilligung der Herstellungskosten einer chemischen Substanz findet, die ein Zwischenprodukt in der Fabrikation eines anderen Zwischenprodukts für die Farbstoffabrikation ist, dann können wir die Fabrikation nicht selbst aufnehmen, da sie für uns wertlos ist. Unsere chemischen Fabriken sind in mancher Beziehung so unentwickelt, daß sie für ein derartiges Produkt keine Verwendung haben. Dies ist für unsere Werke gerade so nützlich, wie eine verbesserte Taschenuhrenhemmung für einen Eskimo. Wenn der Deutsche in unserem Lande ein Werk zur Herstellung dieses oder jenes Produkts errichtet oder ein beherrschendes Interesse an einer Firma erwirkt in der Absicht, die Fabrikation zu fördern, so beklagen wir uns über die deutsche Vorherrschaft in unserer Industrie. In diesem Saale wurde der deutsche Fabrikant mit einem Einbrecher verglichen, und das aus dem Grunde, weil der deutsche Fabrikant unsere Fabrikanten an einem hellen Mittag besucht und sie schlafend vorgefunden hat[1]). Moderner Handel ist Krieg,

[1]) Zweifellos beziehen sich diese Worte auf die einige Zeit vorher an gleicher Stelle gehaltene Rede Ramsays mit ihren unglaublichen Anschuldigungen der deutschen Industriellen (vgl. S. 207 und 211). Die unerhörten Angriffe Ramsays auf die deutsche Industrie und das ganze deutsche Volk werden vielleicht erklärlich, wenn auch keineswegs entschuldbar, wenn man von folgender Notiz Kenntnis nimmt, die in der Nr. 24 der „Gummi-Zeitung" vom 12. März 1915 erschien:

Die Synthetic Products Ltd.

in England scheint ein glänzendes Fiasko erlitten zu haben. Sie wollte bekanntlich außer Aceton und Fuselöl auch synthetischen Kautschuk her.

und die dabei gebrauchten Waffen sind: Erfindungen, unermüdlicher Fleiß, Geschicklichkeit und Kapital. Wir machen den Fehler, den letzteren Punkt an die erste Stelle zu setzen. Diejenigen, welche wissenschaftliche Untersuchungen anstellen und Erfindungen machen, sei es in der Chemie, den Ingenieurwissenschaften oder einem anderen Gebiet, sind wie die Hefe, die die ganze Masse in Bewegung bringt. Aber in unserem Lande gestatten wir die Wärmebedingungen nicht, die allein der Hefe erlaubt, wirksam zu sein. Gold ist an sich kein so wertvolles Metall wie Eisen; wir erfahren langsam, aber sicher, daß das Kapital einen überbewerteten Besitz bedeutet, wenn es nicht zum Heile der Industrien und damit der gesamten Nation verwendet wird. Unsere Leute an der Front riskieren zur Verteidigung von Englands Ehre und Sicherheit ihr Leben, aber der englische Kapitalist hat gar nicht den Wunsch, irgend etwas aufs Spiel zu setzen. Nachdem er durch seine eigene Faulheit und Gleichgültigkeit, durch seine eigene, aus seiner Unkenntnis über die Schätzung des richtigen Gebrauchs wissenschaftlicher Kenntnisse geborene Ungeschicklichkeit zurückgeblieben ist, verlangt er jetzt Schutz. Er wäre imstande, das englische Volk zu überreden, daß Volksvertreter-Regierung bedeutet: Die Regierung des Volkes durch das Volk zum Wohle des Fabrikanten. Er ist ein neidischer, mißgünstiger Mensch. Er will keine neuen Verfahren aufnehmen, noch neue

---

stellen und hat auf die Versuche und den Bau einer Probefabrik nicht weniger als 40 000 £ verausgabt, ohne bis jetzt greifbare Erfolge zu erzielen. Die englische Regierung ist jetzt Besitzerin der „Fabrik für synthetischen Kautschuk". Es wird berichtet, daß Anfang 1914 die Synthetic Products Ltd. mit großen chemischen Gesellschaften auf dem Festlande in Unterhandlungen wegen Bildung einer International Synthetic Rubber Alliance stand, die Beratungen wurden jedoch abgebrochen. Auch in den Vereinigten Staaten sollten sich kapitalkräftige Kreise für die Ausnutzung der Patente bereit erklärt haben. „Sehr unangenehm," sagt „The India Rubber World", „ist es, daß der Name des Gelehrten Sir William Ramsay mit den Bestrebungen und Zielen der Synthetic Rubber Co. verbunden war und nichts Gescheites erzielt wurde."

Demnach scheint das Fiasko des mit Ramsays Namen verbundenen Unternehmens die Wut Ramsays über die deutschen Industriellen, die er natürlich als die Ursache des Fiaskos betrachtet, entfacht zu haben. Und daher also Räuber und Einbrecher! Das allen deutschen Chemikern unerklärliche Benehmen Ramsays, das man anfangs wohl allgemein entschuldigend auf das Konto „Kriegspsychose" buchen wollte, scheint daher auf das Konto „empfindlich gestörtes persönliches Interesse" zu gehören. Es genügt daher wohl, Ramsays Wutgestammel niedriger zu hängen und demgemäß zu bewerten.

Der Übersetzer.

Methoden anwenden, er widerspricht aber um so mehr, wenn andere mit größerem Unternehmungsgeist die Gelegenheit erfassen. Wenn der größte Krieg, die beste Gelegenheit, die unser Reich je gehabt hat, ihn nicht zur Tätigkeit antreiben wird, dann bin ich nicht so dumm, mir einzubilden, daß irgend eine dialektische Waffe, die ich schwingen könnte, scharf genug ist, seine beschränkte Selbstgefälligkeit oder gar die dreifache eherne Bande seines vermeintlichen Selbstinteresses zu durchdringen.

X.

Ueber die englische Gewinnung von Anilinfarbstoffen.

Von

Lord Moulton.

(Aus der Zeitschrift „The Chemical Trade Journal“ vom 12. Dezember 1914, S. 499.)

Auf einer Versammlung der Vertreter der nordenglischen Textilindustrie zu Manchester am 8. Dezember 1914 hielt Lord Moulton ein ausführliches Referat über den Mangel an Anilinfarben in England und über den Vorschlag der Regierung, wie man die Gewinnung dieser Produkte in England fördern könne.

„Von der Gesamtmenge an Farben, die jährlich in England verbraucht würden und einen Wert von 2 Mill. £ besäßen, würde nur ein Zehntel in England hergestellt. Die Vorräte an Farbstoffen gingen außerordentlich schnell zur Neige, und die Schweiz wäre praktisch das einzige Land, von welchem England Hilfe erwarten könne. Deutschland aber suche die Versorgung dieses Landes mit Zwischenprodukten zu unterbinden, wenn sich nicht die Schweizer Fabrikanten verpflichteten, die Fertigfabrikate nicht nach England auszuführen. Einige englische Firmen arbeiteten zwar erfolgreich auf dem Gebiete der Farbenindustrie, aber ihre Produktion genüge in keiner Weise dem starken Bedarf.

Unter der Annahme, daß der Krieg zu einem guten Ende für die Verbündeten in politischer und militärischer Hinsicht gebracht würde, wäre die Lage seiner Ansicht nach auch dann vom industriellen Standpunkt aus nicht ebenso günstig anzusehen. Sie wüßten, wie die beiden Farbstoffringe in Deutschland, die sich im Lande selbst Konkurrenz machten, gegenüber dem Auslande zusammenarbeiteten. Wenn der Friede erklärt würde, so würde gleichzeitig die englische Textilindustrie so stark unter der Gewaltherrschaft der deutschen Farbenindustrie stehen, daß sie die englische Industrie entweder boykottieren oder sie mit Farbstoffen überschwemmen könnte. Auf diese Weise könnten die Deutschen die englische Industrie während der Zeit, wo sie um ihre Existenz zu kämpfen habe, schwer schädigen. Die Betrachtung einer derartigen Aussicht für die Zukunft erwecke in ihm die Überzeugung, daß es seine

Pflicht wäre, seine warnende Stimme gegenüber der Ansicht zu erheben, daß diese Schwierigkeiten nur vorübergehender Natur seien. Vielmehr drohe die Gefahr noch mehr im Frieden als im Kriege.

Die einzige Ursache, daß England zurückgegangen und Deutschland in der Farbenindustrie so vorgeschritten sei, bestände darin, daß die Deutschen völlig vorbereitet wären, die wissenschaftliche Arbeit zu leisten, welche notwendig sei, um die neue Wissenschaft zu beherrschen. Die Engländer könnten das ebensogut leisten, aber leider hätten die englischen Kapitalisten nur wenig Interesse und Verständnis für eine Wissenschaft, die sie nicht selbst besäßen. Die Folge davon wäre gewesen, daß große Erfindungen in England ohne Wirkung geblieben und dann Deutschland angeboten wären. Dort hätte man dafür Interesse gezeigt, und das Ergebnis wäre die große industrielle Produktion. Die Fabrikherren und Kapitalisten hätten kein Verständnis für die Notwendigkeit der eigenen Vorbereitung für eine schwierige Aufgabe. — Auch gebe es keine aussichtsreiche Laufbahn für die jungen Leute, die gewillt seien, sich der wissenschaftlichen Arbeit hinzugeben. Es würden ganz unzureichende Gehälter gezahlt, die keineswegs dem entsprächen, was für die Ausbildung und das Studium aufgewendet werden müßte, und dies wäre vor allem der Grund, warum wir in England so kläglich auf dem Gebiete der industriellen Chemie vertreten sind. Es liege nicht an den natürlichen Hilfsquellen, die England ebensogut wie Deutschland besäße — das einzige wäre der Unterschied der Menschen, und zwar nicht in ihrer geistigen Kapazität, sondern in dem Fleiß und der Willigkeit, den Dingen, mit denen sie zu tun hätten, auf den Grund zu gehen. Um eine chemische Industrie wie die deutsche hervorzubringen, müßten sie gewillt sein, sich dazu besonders vorzubereiten, Vertrauen dazu zu haben und Kapital darin zu investieren.

Es wäre nicht zu spät, um die Sachlage von Grund auf zu ändern. Viele Schwierigkeiten jedoch hätte man ihnen vorgehalten. Einmal bestände ein Mangel an technischer Geschicklichkeit, ein Hinweis, demgegenüber er es schwierig fände, eine höfliche Antwort zu finden; denn England habe Überfluß an technisch geschulten Männern, um eine Industrie ins Leben zu rufen. Die Reaktionen wären in hohem Grade festgelegt und beständen in weitgehendem Maße in Wiederholungen derselben Methode mit verschiedenen Substanzen und unter verschiedenen Bedingungen[1]). Die einzige Schwierigkeit, welche glän-

[1]) Lord Moulton als Jurist hat doch recht eigentümliche Anschauungen über die Technik der Farbstoffgewinnung. Der Übersetzer.

zende Erfolge von völligen Mißerfolgen schieden, wäre, daß die wissenschaftliche Untersuchung gezeigt habe, wie man diese Bedingungen zu erfüllen habe, um die Ergebnisse höchst günstig zu gestalten.

Was die Behauptung anbetrifft, daß es unmöglich wäre, mit den deutschen Fabriken, die über ein Kapital von 100 Millionen verfügten, in Konkurrenz zu treten, so hätten sie nur auf die Entwicklung in England ihr Augenmerk zu richten und selbst auf Deutschland zu sehen, wo es auch Firmen gäbe, die außerhalb der großen deutschen Kartelle ständen, die ferner auf ihrem eigenen Gebiet eine erfolgreiche Tätigkeit ausübten und sogar einen bedeutenden Ausfuhrhandel hätten, indem sie sich bemühten, trotz der gigantischen Gewinne der großen Ringe zu Erfolgen zu gelangen. Diese Tatsache wäre ein Beweis dafür, daß die Konkurrenz in der Produktion nicht unmöglich wäre. Die Konkurrenz in der Produktion hänge zweifellos von der Billigkeit ab; aber wenn sie in ökonomischer Weise, d. h. vor allem in großem Maßstabe, produzierten, so würden die Vorteile gegenüber einer Riesenproduktion ziemlich gering sein; sicherlich könnte auch England mit seinem Bedarf für Farben — und ein großer Teil dieses Bedarfs könnte durch verhältnismäßig wenige Farbstoffe befriedigt werden — eine Industrie genügend stützen, in welcher die Produktion in so großem Maßstabe ausgeführt würde, daß sie selbst gegenüber den größten und bestgeleiteten Werken konkurrenzfähig bliebe. Einstmals lieferten wir dem englischen Markt unsere preiswürdigen Farbstoffe, und die Gesellschaft wäre wohl imstande, nach den Märkten des Ostens zu liefern, woraus die Deutschen Gewinne zögen, welche sie dazu befähigten, uns zu bekämpfen. Wir könnten dorthin zu billigen Preisen verkaufen, und die Deutschen würden entweder diesen Markt verlieren oder sie müßten ebenfalls mit ihren Preisen heruntergehen, wodurch ihre Gewinne sich natürlich vermindern würden.

Seiner Ansicht nach müsse man, um England die Freiheit in diesem wichtigsten Zweige seiner Industrien zu geben, große Anstrengungen machen, um eine Gesellschaft ins Leben zu rufen, welche unter gleichen Bedingungen wie andere Gesellschaften arbeiten müßte, die unter denselben Fehlern zu leiden habe und sich ihre Erfahrungen zunutze machen müsse. Wofern aber nicht drei Bedingungen erfüllt würden, müsse dieses Unternehmen sich als ein Fehlschlag erweisen. Die erste Bedingung wäre, daß die Gesellschaft groß sein müsse. Sie müsse groß, deshalb unabhängig und über alle Angriffe erhaben sein. Sie müsse ein nationales Unternehmen sein in dem Sinne, daß sie irgendwelchen Einflüsterungen unzugänglich sein und allen Versuchungen widerstehen müsse, um in irgend-

ein Kartellverhältnis zu treten. Sie müßten eine Gesellschaft haben, die nicht nur mächtig wäre, sondern deren Loyalität über allen Zweifel erhaben sei, und die nur von der Regierung zu Bedingungen unterstützt würde, wonach die Regierung zurücktreten könnte, wenn die Gesellschaft jemals den abschüssigen Pfad betreten würde, der ihre nationale Einheit vernichten könnte. Die Gesellschaft müßte auch in Form einer Kooperativgesellschaft, in der Produzenten und Konsumenten vertreten wären, geführt werden. Man würde niemals imstande sein, Industrien miteinander zu verknüpfen, wenn nicht diejenigen, welche die Farbstoffe gebrauchten, ein Interesse an der Produktion hätten und daher einen Vorzugsmarkt lieferten. — Wenn das nicht eintrete, so würden sie es niemals herbeiführen, daß die Gesellschaft den Verbrauch des Landes decken könne.

In Beantwortung einer Frage drückt Lord Moulton noch die Hoffnung aus, daß um diese Gesellschaft herum sich noch Hilfsindustrien bilden würden, welche die Rohmaterialien lieferten, die mehr in das Gebiet der chemischen Großindustrie gehörten. Er glaube deshalb, daß diese Arbeit andern Industriezweigen zufallen und daß sie dem allgemeinen Nutzen dienlich sein würde."

XI.

Die Verhandlungen des englischen Unterhauses über das Farbstoffprojekt der Regierung[1]).

Am 22. Februar 1915 wandte sich das House of Commons der Beratung des Voranschlags der Zivilverwaltung für 1915/16 zu und widmete einen erheblichen Teil seiner Beratungen dem Projekt der Regierung, die Herstellung von Anilinfarbstoffen in England zu entwickeln.

A. H. Paget, oppositioneller Abgeordneter von Cambridge, bemerkte, daß die Lage in der Farbenindustrie sehr ernst wäre; es befände sich wahrscheinlich nur noch ein Vorrat an Farben in England, der für nicht mehr als drei Monate ausreiche. In einer Zeit wie der gegenwärtigen müßten sie darüber nachdenken, ob einige Prinzipien und eine große Reihe von Präzedenzfällen nicht über Bord geworfen werden müßten. Die Majorität der Fabrikanten glaube, daß die einzig mögliche Lösung darin bestände, die deutschen Verletzungen des Völkerrechts in Erwägung zu ziehen und nach dem Kriege Schutzzölle einzurichten. Da der Steinkohlenteer die Grundlage der Anilinfarben wäre, so hätten sie die Tatsache in Betracht zu ziehen, daß der Teer auch gebraucht würde, um Sprengstoffe von der Art des Trinitrotoluols herzustellen, der in großen Mengen seit dem Beginn des Krieges verwendet worden wäre. Weiter würden auch gewisse pharmazeutische Produkte während der Verarbeitung gewonnen, welcher der Steinkohlenteer ausgesetzt würde, und er hoffe, die Regierung würde auch der pharmazeutischen Industrie helfen. Der erste Plan der Regierung zur Förderung der Gewinnung von Farbstoffen sei fallen gelassen worden. Der zweite Plan, der jetzt vor ihnen läge, erfordere ein Kapital von 2 Mill. Pfund, das zur Hälfte von der Regierung bewilligt werden solle und in 25 Jahren

[1]) Der Bericht im „Chemical Trade Journal“ vom 27. Februar 1915, S. 193 bis 195, und dem „Journal of the Society of Chemical Industry“ vom 15. März 1915, S. 218—220, stimmt mit dem Bericht der „Times“ vom 23. Februar nicht genau überein. Der Übersetzung liegt der Bericht des „Chemical Trade Journal“ zugrunde mit einigen Ergänzungen aus der „Times“.

zurückzuzahlen wäre, unter Zugrundelegung einer Verzinsung von 4 %. Es wäre bemerkt worden, daß gewisse Vorkaufsrechte für Fabriken in Anspruch genommen wären, und daß Maßnahmen für die Vergrößerung der bestehenden Fabriken getroffen wären. Dieser Vorschlag der Regierung wäre besser als der ursprüngliche Plan. Es wäre vorgeschlagen, 100 000 £ für wissenschaftliche Untersuchungen auszugeben und diese Summe auf über 10 Jahre zu verteilen; er glaube aber, daß dies völlig unzureichend (utterly inadequate) wäre, und zwar mit Rücksicht auf die enormen Summen, die in Deutschland für die Unterstützung der chemischen Industrie aufgewendet worden seien. Welche Garantie besäßen sie aber dafür, daß die notwendigen Farben auch während des Krieges geliefert würden? Und was würden sich für Mißstände herausstellen, wenn der Plan scheitere?

Was Indien anbeträfe, so habe man ihnen zu verstehen gegeben, daß wenigstens zwei der in Indien bestehenden Fabriken aus Mangel an Chemikalien geschlossen würden. Er wünsche daher zu wissen, ob der indischen Regierung nicht nahegelegt worden wäre, sich an dem Plan zu beteiligen, wenn das notwendige Geld nicht in England aufgebracht werde. Was den Alkohol angehe, so wäre es fraglich, ob für die Zwecke der Verwendung in der chemischen Industrie die Steuer wie in Deutschland beseitigt werden solle.

Lough, Vertreter von Islington W. und Regierungsanhänger, bedauerte die allgemeine Diskussion über die Vorteile und Nachteile des Freihandels oder Schutzzolls. Es liege darin fast ein Bruch des Burgfriedens im Parlament vor. Der gegenwärtige Regierungsvorschlag lege beiden Parteien des Hauses nahe, in gewissen Punkten von ihren Anschauungen abzugehen. Die Frage sei, ob der Plan der Regierung geeignet erscheine, während der voraussichtlichen Dauer des Krieges der Industrie zu nützen. Man solle die Hilfe für diese besondere Industrie nur auf die Kriegszeit beschränken, denn wo fände man sonst ein Ende, wenn auch andere Industrien mit gleichen Wünschen kämen? Es gebe viele Geschäfte, die unter dem Kriege zu leiden hätten — z. B. Bleistifte (Gelächter) —, und er glaube, daß er noch zwanzig andere Geschäftszweige nennen könne. Farbstoffe lägen ihm nicht besonders am Herzen (dye-stuffs did not appeal to him strongly) (Gelächter), und er sehe keinen Grund, warum sie die gewohnten Wege verlassen sollten um der Farbstoffe willen. Er glaube, es würde sich empfehlen, noch zu warten, bevor man weiter mit dem Vorschlage ginge.

W. A. S. Hewins, oppositioneller Abgeordneter von Hereford,

bemerkte, daß seine Bedenken gegenüber dem Plan der Regierung darin beständen, daß es nicht möglich sein würde, auf Grund dieser Vorschläge die notwendigen Farben zu erhalten, und daß der ganze Vorschlag auch von anderen Gesichtspunkten aus nicht wünschenswert erscheine. Etwa 3000 verschiedene Farbstoffe würden gebraucht, und die 100 000 £, welche die Regierung anbiete, würden nicht ausreichen, um Laboratoriumsexperimente ausführen zu können zu dem Zwecke, die verschiedenen Farbstoffe, welche von den Fabrikanten gebraucht würden, genügend zu erforschen. Wenn die wissenschaftlichen Untersuchungen unterstützt werden sollten, so müsse es in einem zweckentsprechenden Maßstabe geschehen. Dann aber: wie könnten die Farbstoffverbraucher gezwungen werden, zu der National Dyes Co. zu gehen? Seiner Ansicht nach würden die Vorschläge der Regierung schutzzöllnerische Maßnahmen einführen, und zwar in einer Art, die dem höchst verwerflichen amerikanischen Tarif durchaus gleichkäme — eine Angelegenheit, der gegenüber die Tarifreformer allerdings keinen Augenblick zögern. Wenn die Regierung diese Art Schutz der Farbenindustrie gewähre, so würde sie es schwierig finden, einen gleichen Schutz anderen Industrien gegenüber zu versagen. Er sei zu dem Ergebnis gekommen, daß, obwohl es nicht möglich sein würde, auf irgendeine Weise alle notwendigen Farben herzustellen, doch eine beträchtliche Anzahl derselben in kurzer Zeit hergestellt werden könne, und zwar dadurch, daß man im vollsten Umfang die Hilfskräfte und Möglichkeiten Englands ausnutze, und daß auf diese Weise die Schwierigkeit der Lage zu einem großen Teil überwunden werden könne. Was den allgemeinen Grundsatz, der dabei zu befolgen sei, betreffe, so sollte die Maßregel der Regierung nicht darauf gerichtet sein, Staatseigentum zu erwerben, der Staat sollte vielmehr nur beratend und regulierend tätig sein. Wenn eine Regierung oder ein Minister sich bemühe, die Handelsseite des Lebens so zu organisieren, wie wir es im Kriege getan haben, so könnten unsere Hilfskräfte in weitestgehendem Maße ausgenutzt werden. Wir hätten nicht nur bedeutende Farbenfabriken, sondern auch einige bedeutende chemische Werke, die, wie man ihm berichtet habe, Farben herstellen könnten. Wenn sie gemeinsam die Farbenindustrie und die chemische Industrie auf Grund der großen Entwicklungsmöglichkeiten des Landes organisierten, so könnten sie, wie er glaube, die Frage lösen. Internationale Erwägungen sollten dem nicht im Wege stehen. Wenn aber die Industrie Erfolg haben solle, so müsse man ihr auch Sicherheit geben. Wenn die Regierung beabsichtige, öffentliche Gelder in der Form von Unterstützungen und Prämien zu gewähren — eine höchst verderbliche Form des Schutzes (an extremely

mischievous form of protection) — warum sollten sie zögern, die Frage einer vernunftgemäßen Sicherung der Industrie in Erwägung zu ziehen? Dieser Punkt würde erst nach dem Kriege in Frage kommen, aber inzwischen sollten sie damit beginnen, die Industrie zu organisieren. Was die Frage der notwendigen Sicherheit betreffe, so habe er Vertrauen dazu. Er glaube nicht, daß ein Plan wie der vorliegende zu einem Plan der allgemeinen Tarifreform führen würde. Er wisse jedoch nicht, wohin er führen würde. Sie würden aber nicht genügend Kapital für die Organisation erhalten, wenn sie nicht ausreichende Sicherheit versprechen. Lassen Sie sich nicht mit den Volkswirten ein. Dies wäre eine reine Geschäftsangelegenheit, welche sie zuerst auf ihren wirtschaftlichen Erfolg zu prüfen hätten. Wenn die Regierung den Weg betrete, den er anrate, so würde das Kapital sich bereitfinden. Unter keinen Umständen sollten sie diese Angelegenheit in großen Diskussionen besprechen; sie hofften aber, die Regierung würde nicht zugeben, daß pedantische Erwägungen einer wirksamen Maßregel im Wege ständen, wenn es sich um die Beschäftigung der Arbeiter und um die Sicherheit so vieler Millionen der Bevölkerung handle.

T. C. Taylor, Vertreter von Lancashire S. E. Radcliffe, und Anhänger der Regierung, meinte, daß der beste Weg, um die Bedürfnisse der englischen Farbstoffverbraucher zu befriedigen, wäre, sobald als möglich die Verschickung von Rohmaterial von England nach der Schweiz zu begünstigen und es von dort zurückzuliefern. Die Farbenindustrie in England wäre von den Regierungen beider Parteien schlecht behandelt worden, denn sie hätten die Farbstoffabrikanten des steuerfreien Alkohols beraubt, der so notwendig für ihre Arbeit wäre, während die Patentgesetze eben nicht so geholfen hätten, wie sie es hätten tun sollen. Es wäre kein wahrer Patriotismus, seinen Landsleuten schmeichelhafte Worte zu sagen und ihnen dadurch zu schaden. Deutschland habe in der Herstellung der Farben so Hervorragendes hauptsächlich aus dem Grunde geleistet, weil es die Ergebnisse der Wissenschaft in der Industrie nutzbar mache, während England dahinter zurückgeblieben sei. Ein Hauptfehler an dem Vorschlag der Regierung wäre die Annahme der Prinzipien des Zwanges und des Ausschlusses. Obwohl er durch und durch Freihändler wäre, erkenne er an, daß die Lage dieser Industrie so außergewöhnlich sei, daß etwas getan werden müßte. Er glaube, daß die Regierung diesen Plan im guten Glauben vorgebracht habe, und er wäre gewillt, sich an dem Unternehmen in großem Umfang zu beteiligen, wenn der Plan für 5 Jahre gesichert würde. Er würde

aus patriotischen Beweggründen sich beteiligen, aber es wäre keine patriotische Handlung oder ein einwandfreies Gebaren, wenn man den armen Färber herausschnüffle, weil er sich nicht an dem Unternehmen mit Kapital beteiligen könne.

Sir J. Magnus, Vertreter von London University und Oppositioneller, sagte, der Plan nur für die Dauer des Krieges schiene ihm als zu anspruchsvoll, während er für die Zeit nach dem Kriege kaum als ausreichend zu betrachten sei. Er müsse daher unter allen Umständen verbessert werden. Wenn die Regierung nicht beabsichtige, der Industrie nach dem Kriege zu helfen, so daß sie erfolgreich mit den fremden Fabrikanten in Konkurrenz treten könnte, dann wäre es wohl besser, den ganzen Plan aufzugeben. Wenn aber die Regierung wünsche, daß wir nicht länger bezüglich der Versorgung mit Farbstoffen von fremden Fabrikanten nach dem Kriege abhängig sein sollten, so hoffe er, daß sie alles mögliche tun würde, um der Industrie eine Organisation zu sichern, die sich nicht allzusehr von der jetzt in Deutschland bestehenden unterscheide. Die Summe von 10 000 £ pro Jahr auf 10 Jahre hinaus, die für wissenschaftliche Untersuchungen bestimmt wäre, sei unter diesen Umständen völlig unzureichend. Gegenwärtig gebe es über 1000 durchgebildete Chemiker in dieser Industrie in Deutschland, und niemand würde annehmen, daß diese Summe ausreichend wäre, um uns eine gleiche Anzahl in den nächsten 10 Jahren zu verschaffen. England könnte nur dann auch nach dem Kriege in Konkurrenz treten, wenn gewisse Sicherheiten für das Kapital, das in dieser Industrie investiert würde, gegeben seien, und wenn in der Zentralaufsichtsbehörde nicht nur Geschäftsleute, sondern Chemiker säßen, die imstande seien, den Wert der ihnen mitgeteilten Entdeckungen und Erfindungen auch zu beurteilen.

W. Pearce sagte, daß der Plan, sofern er in wissenschaftlicher und kommerzieller Weise durchgeführt werden würde, dem Lande von großem Nutzen sein würde und den Anfang dazu bedeuten könne, daß ein großer Teil der enormen chemischen Industrie England wieder zurückgegeben werde.

Runciman, der Präsident des Board of Trade, hob besonders gegenüber dem Vertreter von Islington hervor, daß es sich nicht nur um eine Frage eines Spezialzweiges einer beliebigen Industrie handle, sondern um eine Angelegenheit von größter Bedeutung für die englische Textilindustrie, die Teppichindustrie, die Linoleumindustrie und andere Industrien, welche wesentlich in ihren Erfolgen von den Anilinfarben abhingen. Die jährliche Ausgabe für Farbstoffe in England be-

laufe sich auf $2^1/_4$—$2^1/_2$ Mill. £, wofür nicht weniger als $1^3/_4$ Mill. £ an Wert aus Deutschland kämen, ein kleiner Teil aus der Schweiz, und der Rest würde hauptsächlich in England hergestellt. Es gebe keine Industrie, in welcher die kriegerischen Maßnahmen von seiten Deutschlands uns härter getroffen haben als die Farbenindustrie, und gegenwärtig hätten wir keinerlei Mittel zur Verfügung, um die entstandenen Lücken auszufüllen. Wir näherten uns rapid dem gefährlichen Punkte, wo wir unsere Farbstoffvorräte wieder auffüllen müßten. Es wäre nicht klug, mitzuteilen, wie gering diese Vorräte bereits geworden sind. Es wurde in gewissen Kreisen hervorgehoben, daß wir als eine Kriegsmaßnahme Abmachungen mit den chemischen Gesellschaften in der Schweiz treffen sollten, um uns alles Notwendige zu senden, was erforderlich wäre, unsere Vorräte während der Dauer des Krieges aufzufüllen. Aber die Schweiz könnte nur dann ihre Fertigfabrikate hersenden, wenn wir ihnen die Rohmaterialien schicken würden. Wenn die Regierung die Rohmaterialien aufkaufe und sie nach der Schweiz schicke, auf welcher Grundlage sollten sie dann über die Farben verfügen? Es gebe kein Verteilungssystem, das die Regierung annehmen könne, da man ihr stets den Vorwurf machen würde, eine unzweckmäßige Auswahl zu treffen und einzelnen Firmen eine besondere Unterstützung zu gewähren. Unter diesen Umständen sei die Regierung zu dem Entschluß gekommen, daß die einzig praktische Methode darin bestehe, daß die englischen Farbstoffverbraucher, die mehr oder weniger gemeinsam arbeiten, diese Rohmaterialien kaufen sollten, um sie nach der Schweiz zu senden. Eine Vertretung dieser Farbstoffverbraucher in Form einer besonderen Gesellschaft sollte dann für die Verteilung der Farben verantwortlich sein, die auf Grund einwandfreier Bedingungen zu geschehen habe, und sollte auch den Verkauf auf kooperativer Basis bewerkstelligen. Es gebe Leute, die der Ansicht wären, daß es zweckmäßiger erscheine, daß eine solche Gesellschaft und ihre Organisation nur im Kriege zu wirken habe. Die Frage wurde durch ein Komitee von Sachverständigen geprüft, und man kam zu dem einstimmigen Schluß, daß ein solches Verhalten eine wertvolle Organisation beseitigen würde und die Wirkung haben müsse, die Textil- und anderen Industrien wiederum in eine Lage zu bringen, in welcher sie in bezug auf die Farbstoffversorgung völlig abhängig und bei einer Abschneidung der Farbstoffzufuhr den größten Schwierigkeiten ausgesetzt wären. Das Komitee empfahl daher, daß die Gesellschaft auch nach dem Kriege in Kraft bleiben solle, und daß in Zukunft auch besondere Verabredungen getroffen werden sollten.

Einige der unternommenen Schritte können nicht verheimlicht werden. Man hätte Verhandlungen begonnen, wonach die Schweizer Fabrikanten einige Rohprodukte aus England beziehen sollten, und man hätte in England die Produktion einiger dieser Rohmaterialien in verstärktem Umfange organisiert. Obwohl einige Produkte notwendig für die Herstellung von Explosivstoffen wären, hätte man darauf gesehen, daß die Sprengstoffgewinnung nicht gänzlich die Möglichkeit ausschließe, die überschüssige Produktion nach der Schweiz zu senden und von dort fertige Farben zu beziehen. Dann hätte man ein Vorkaufsrecht auf die Werke von Read Holliday & Sons in Huddersfield erworben. Dieses Unternehmen hätte sich am meisten unter den englischen Farbenfabriken für ihre Zwecke als geeignet erwiesen. Die Fabrik stelle außer Farben auch einige Zwischenprodukte her. Die technische Betriebsleitung des Werkes wäre durchaus auf der Höhe, und das Vorkaufsrecht gestatte ihnen, die Werke zu einem Preise zu übernehmen, der auf der Grundlage des Durchschnittsgewinns der letzten 6 Jahre eine Dividende von etwa 6 % gewährleiste. Er glaube nicht, daß sie ein schlechtes Geschäft abgeschlossen hätten, aber sie hätten naturgemäß mehr als das Nominalkapital des Unternehmens zu bezahlen. Da der vorgeschlagene Preis einen Gewinn von etwa 6 % wahrscheinlich mache, so bestände einige Aussicht dafür, daß mit Hilfe der gewährten Unterstützung und Reorganisation in der Zukunft das Unternehmen wohl imstande sein würde, seine Stellung aufrechtzuerhalten, trotz des starken Wettbewerbs von seiten der deutschen Farbenfabriken. Man sei ferner in provisorische Verhandlungen mit einigen Fabriken in England getreten, um sich die notwendigen Zwischenprodukte zu verschaffen. Diese Maßnahmen könnten nur in Kraft treten, wenn sie gemeinschaftlich zur Durchführung gelangten. Wenn dies nicht der Fall wäre, so könnten sie der Gefahr nicht wirksam begegnen. Auch der kleine Verbraucher müsse gesichert werden. Er habe scharfe Kritiken aus Lancashire, Yorkshire und Schottland gehört, und am abfälligsten hätten sich drei große Färbereien in England geäußert. Diese großen Gesellschaften sollten aber doch mehr an ihre eigenen Interessen denken; denn wenn der Plan scheitere, so würden sie es nicht weniger zu beklagen haben als die kleinen Konsumenten.

Der Erfolg der Vorschläge müsse in hohem Grade davon abhängen, wie die deutschen Patente behandelt würden. Das Kriegsgesetz in der letzten Session besagte, daß die Benutzer deutscher Patente in England die Möglichkeit

haben sollten, diese Patente in Form von Lizenzen ausführen zu können. Es wäre die Absicht der Regierung, die neue Gesellschaft nicht nach dem Kriege lahmzulegen, sondern ihr nach Möglichkeit die Benutzung der meisten dieser Patente zu gestatten. Die Regierung ließe es der Diskussion mit Deutschland offen, wie die Bezahlung einer Abgabe für die Patente zu regeln sei. Es gebe englische Patente in Deutschland, für die Abgaben hoffentlich durch die deutsche Regierung erhoben würden. Diese Abgaben würden den englischen Besitzern in derselben Weise überwiesen werden, wie wir die Abgaben auf deutsche Patente in England überweisen würden, wenn die Deutschen auf einer angemessenen Grundlage mit uns verhandeln würden. Aber das Arbeiten nach diesen deutschen Patenten, welches von der neuen Gesellschaft übernommen werden würde, würde auch nach dem Kriege ohne Unterbrechung und ohne Hinderung vonstatten gehen. Die Verordnungen des Board of Customs and Excise würden die Gesellschaft instand setzen, steuerfreien Alkohol für industrielle Zwecke zu erlangen dadurch, daß die Vergällung dieses Alkohols unter Bedingungen ausgeführt werden würde, welche die Industrie nicht belästigen. Dadurch wären sie von einer der großen Schwierigkeiten bei der Farbstoffgewinnung befreit. Dieselben Maßnahmen würden bei anderen Fabriken, die unter gleichen Bedingungen arbeiten, angewandt werden. Die schärfste Kritik an dem Plan der Regierung habe sich auf die Verabredungen mit den Teilhabern der Gesellschaft bezogen. Die beste Hilfe, die der Gesellschaft gegeben werden könne, wäre eine gesicherte Kundschaft für eine kurze Reihe von Jahren, und ohne diese gesicherte Kundschaft könnte die Gesellschaft den kühnen Schritt überhaupt nicht wagen, die Reorganisation der Farbenindustrie auch niemals zu einem Erfolge führen. Natürlich würde eine Firma, welche sich verpflichtet habe, ihre Farben von der neuen Gesellschaft zu beziehen und dann diese Farben nicht von der Gesellschaft erhalten könne, keinerlei Verpflichtung haben, die Farben nicht auch anderswo zu kaufen.

Hinsichtlich der Streitfrage, was ein vernünftiger Preis wäre, würde ein Referent zu entscheiden haben auf Grund der Preise, die außerhalb der Gesellschaft bezahlt würden. Die Gesellschaft müsse mit den anderen Fabriken selbständig konkurrieren, und wenn ihre Preise höher wären, so laufe sie Gefahr, ihre Kundschaft zu verlieren. Gegenüber dem Einwand, daß die Gesellschaft nicht groß genug wäre, um ihre Aufgaben zu erfüllen, sei zu beachten, daß es unmöglich wäre, das Gebiet der chemischen Industrie mit einem kleinen Kapital beherrschen zu wollen.

Sie hätten einen Anfang gemacht und für eine zukünftige Ausdehnung die Möglichkeit offen gelassen. Wenn auch keine Chemiker in dem Komitee wären, so hätten sie doch die besten kaufmännischen Ratschläge erhalten, und sie hätten an ihrer Seite mindestens zwei der größten Chemiker in Europa, von denen der eine vor dem Kriege eine große Summe von einer der größten deutschen Fabriken erhalten habe. Wenn er daran dächte, in welcher Weise einige unserer Chemiker tatsächlich durch ausländische Fabriken aufgekauft worden wären, so wäre er überrascht darüber, wenn jemand sagen würde, daß in diesem Lande keine ausreichende Menge von Chemikern vorhanden wäre.

Die besten unserer Chemiker wären ebensogut wie in irgendeinem anderen Lande Europas. Die Schwierigkeit, unter der wir zu leiden hätten, bestände darin, daß wir nicht genügend Chemiker zweiten Ranges hätten. Es wäre die Aufgabe der Regierung und des technischen Unterrichts, Gelegenheit zur Ausbildung und Unterweisung einer großen Zahl derartiger Chemiker zu geben. Er betrachte die Gewährung von 100 000 £ nicht als bestimmt für die Ausdehnung der Farbstoffindustrie oder als eine spezielle Unterstützung für die neue Gesellschaft, sondern als eine Hilfe für die technische Erziehung. Es liege kein Grund vor, warum wir in der unmittelbaren Zukunft nicht imstande sein sollten, die notwendige Anzahl von Chemikern für die Farbenindustrie und für andere Zweige der chemischen Industrie hervorzubringen, wenn wir die Chemiker nur gut bezahlten und ihnen eine aussichtsreiche Laufbahn anbieten könnten. Diese Gesellschaft würde Kenntnis und Geschicklichkeit zu einem angemessenen Preise bezahlen müssen, wenn sie Erfolg zu haben wünsche. Er bäte zum Schluß den Ausschuß, dem Plane der Regierung die Zustimmung zu geben, als dem einzigen Vorschlag, der in Frage käme, dem billigsten, der ersonnen worden sei, und dem einzigen, der Erfolg verspreche.

Chamberlain, Abgeordneter für Birmingham W., sagte, daß jedermann erkannt habe, daß etwas geschehen müsse. Mit Ausnahme des Präsidenten des Board of Trade habe aber ein jeder den Vorschlag der Regierung als unwirksam für die gegenwärtige Notlage angesehen. Er wäre gefragt worden, ob dieser Plan für den Krieg oder für die Zeit nach dem Kriege bestimmt wäre, und er habe erklärt, daß, wenn es notwendig wäre, während des Krieges eine Gesellschaft ins Leben zu rufen, es außerordentlich bedauerlich erscheinen würde, wenn man die Gesellschaft nach dem Kriege wieder auflösen würde. Worauf stützen sich denn die Gründe des Präsidenten, nach denen es notwendig wäre,

überhaupt eine Gesellschaft zu gründen? Nur auf die Tatsache, daß die Schweiz uns nicht mit den notwendigen Farbstoffen versorgen könne, wenn wir ihr nicht die Rohmaterialien lieferten, und dazu müsse eine Gesellschaft gegründet werden. Er selbst verstehe das nicht. Die Regierung brauche nur einzelnen Persönlichkeiten die Erlaubnis zu geben, unter bestimmten Bedingungen zu exportieren, welche die Regierung mit Hilfe ihrer Agenten in der Schweiz überwachen könne. Dann könnten einzelne Persönlichkeiten die Sache übernehmen. Die Regierung habe ganz recht, wenn sie versuche, nicht nur über die Zeit der Krise hinwegzukommen, sondern das Land aus einer Lage zu befreien, die sich als höchst gefährlich erwiesen habe. Er sei um den Erfolg der Regierungsmaßnahmen besorgt und kritisiere dieselben nicht in unfreundlicher Weise.

Die Regierung solle also eine Gesellschaft bilden, um Rohstoffe oder Halbfabrikate nach der Schweiz zu senden und Farbstoffe dafür zurückzuerhalten; für diese Zwecke habe sie der Gesellschaft eine besondere Lizenz erteilt. Das Regierungskomitee wäre so weit gegangen, daß es der Gesellschaft ein Monopol für den Export der Rohstoffe nach der Schweiz gesichert habe. Wer würde nun aber die Vorteile der aus der Schweiz zurückgekommenen Waren haben? Die Gesellschaft solle erst ihren Teilhabern eine Vorzugsbehandlung gewähren und zweitens eine Vorzugsbehandlung besonders denjenigen Aktionären, welche ihre Farben von der Gesellschaft für eine Reihe von Jahren kauften. Es sei klar, daß darin für den Augenblick ein sehr bedenklicher Z w a n g liege. In der gegenwärtigen Notlage während des Krieges könnte jeder Zwang gegenüber den Verbrauchern angewandt werden, um sie dazu zu bringen, sich an der Gesellschaft mit Kapital zu beteiligen. Die Tatsache aber, daß sie sich beteiligten, wäre noch kein Beweis dafür, daß sie an die Zukunft des Unternehmens glaubten. Es wäre nur ein Beweis für den unmittelbar dringlichen Bedarf an Farben.

Aber was soll nach dem Kriege geschehen?

Wenn man manchen bestimmten Persönlichkeiten während des Krieges eine Vorzugsbehandlung einräume, so gerieten diese unter den Zwang, von der Gesellschaft nach dem Kriege vorzugsweise zu kaufen. Sie sollten zu einem „vernünftigen Preise“ kaufen. Unter vernünftigen Preisen verstände der Herr Minister wohl den billigsten Preis, zu dem die Farben gekauft werden könnten, und sie brauchten sie nicht zu kaufen, wenn sie sie anderswo billiger erlangen könnten. Wenn das aber so wäre, welche Sicherheit bestände dann für die Gesellschaft und für die Leute, die ihr Geld darin anlegten? Niemand könne die Bedeutung der deutschen Organisation auf diesem Gebiet übertreiben. Man habe ihm gesagt,

daß ein halbes Dutzend gigantischer deutscher Gesellschaften gemeinsam daran arbeiten, alles zu beseitigen, was ihrer Ansicht nach unter den Begriff des unerwünschten Wettbewerbs falle, und daß sie auch eine gewisse Aufsicht über einige englische Fabriken besäßen und mit Zweigunternehmungen in England arbeiteten, die ihre Produkte zu verkaufen hätten. Die Reingewinne einer derartigen deutschen Fabrik belaufen sich auf etwa 1 Mill. £ pro Jahr. Die Gesellschaften hätten enorme Reserven aufgehäuft und sie könnten aus diesen Reserven, von ihren Gewinnen ganz abgesehen, eine lange Zeit genügend Mittel erhalten, um ihre Geschäfte zu machen, wenn sie es für notwendig hielten, einmal auf Gewinne zu verzichten, um einen ernsthaften Wettbewerb, der bei der Neubildung dieser Industrie in Frage käme, lahmzulegen. Dieser kleine Wechselbalg, der hier in dieser schrecklichen Kriegszeit künstlich großgepäppelt werden soll, habe in dem Augenblick, wo der Krieg vorbei wäre, die volle Gewalt der Konkurrenz dieser Organisation zu bestehen, einer Organisation, die über die besten Kenntnisse und die Macht der Erfahrung und Geschicklichkeit verfüge. Dies wäre das gefährlichste Unternehmen, dem sie den Handel Englands aussetzen könnten. Die einzige Sicherheit, welche die Kapitalisten in ihrer Hoffnung auf Gewinne hegen könnten, wäre gegeben, wenn unter der Bezeichnung „vernünftiger Preis" den Produkten der englischen Gesellschaft ein Vorzug gegenüber den Produkten der deutschen Gesellschaft gegeben würde. Jetzt aber sagte ihnen der Präsident des Board of Trade, daß es keine Vorzugsbehandlung gebe und daß, wenn die Deutschen ihre Waren billiger anböten, jeder berechtigt wäre, sie zu kaufen. Wahrscheinlich könnte dann die englische Gesellschaft den englischen Kunden nicht im vollen Umfange mit bestimmten Waren versorgen. Habe der Herr Minister niemals von Prämien gehört, welche Fabrikanten denjenigen Personen geben, die allein von ihnen ihre Waren bezögen? Habe er niemals von Rabatten gehört? Was könne die vorzüglich organisierten deutschen Gesellschaften daran hindern, einem Mann, der sich an sie nur mit einem Teile seines Bedarfs wenden müßte, eine besondere Buße aufzuerlegen, weil die britische Gesellschaft ihm nicht alles Erforderliche liefere?

Er glaube, daß die Pläne der Regierung weder dem Kapitalisten noch dem Farbstoffverbraucher irgendeine Sicherheit geben und ebenso keinerlei Sicherheit für denjenigen Aktionär, der gleichzeitig Kapitalist und Farbstoffverbraucher sei. Ein Abgeordneter habe das Wort Schutzzoll gebraucht. Er wolle die Abgeordneten bitten, das Wort aus ihren Gedanken zu streichen und seinen Argumenten Gehör zu geben. Es

gebe eine Frage des Schutzzolls oder der Tarifreform, welche die beiden Seiten dieses Hauses in zwei Lager teile. Aber diese Frage würde bei der gegenwärtigen Besprechung nicht in Betracht kommen. Es handle sich nicht um Freihandel bei dem Vorschlag der Regierung. Es bestände auch keine Freiheit für den einzelnen. Schutzzöllnerische Maßnahmen würden nicht nur auf dem Wege des Zolltarifs ermöglicht, obwohl das eine Form des Schutzzolls sein würde, welche die Abgeordneten der Gegenpartei verdammen würden. Eine Schutzzollmaßregel könne auch auf andere Weise, mit Hilfe von Unterstützungen oder Prämien, erfolgen. Der Schutzzoll könne durch ein Monopol gesichert werden, durch eine Verpflichtung, gerade mit dem einen mehr Geschäfte zu machen als mit einem anderen, wenn dafür ein Zwang bestände. Dieser Plan wäre ebensowohl eine schutzzöllnerische Maßnahme wie irgend etwas, mit dem er sich beschäftigt habe. Er verdamme den Plan nicht, weil er schutzzöllnerisch sei, er glaube, daß er den Schutzzoll in irgendeiner Form in dieser speziellen Frage unter den gegenwärtigen Umständen zur Anwendung bringen müßte, und er wäre mit dem betreffenden Abgeordneten einer Meinung, daß sie hier schutzzöllnerisch vorgehen müßten. Der einzige Unterschied zwischen ihnen sei, ob diese Art von Schutz wirksam sein würde. Er wünsche, er könne das glauben, und er kritisiere nur aus dem Grunde, weil er glaube, daß ein Grund dazu vorliege. Die Regierung habe auch gezeigt, daß seine Ansicht berechtigt sei, weil sie auf die Bevölkerung einen gewissen Zwang ausgeübt habe, um den Plan zur Ausführung zu bringen und Geld dafür aufzuwenden. Er wünsche, daß das Geld dazu benutzt werden solle, um eine Industrie zu gründen, und daß es nicht fortgeworfen werden solle. Er sei überzeugt, daß der Plan der Regierung keine Lösung dafür biete, daß Geschäftsleute sich ohne Zwang darauf einlassen würden, ihr Geld zu riskieren. Was er auch immer betrachte, er sehe keine Zeichen des Vertrauens auf seiten der Leute, die das Unternehmen einer glücklichen Zukunft entgegenführen sollten. Er bäte daher die Regierung, die Frage noch weiter in Erwägung zu ziehen und nachzusehen, ob sie keinerlei Sicherheit für eine junge Industrie finden könnten, die ebenso wünschenswert nach dem Kriege sei, wie sie jetzt dringend erforderlich sei, und zwar ohne daß sie diese Maßregeln ergreife, die auf Monopolherrschaft und auf Vorzugsbehandlung gegenüber einzelnen hinausliefen, um die Unterstützung und die Kapitalszeichnungen zu sichern, die der Plan der Regierung erfordere.

Sir Alfred Mond, Regierungsanhänger und Vertreter von Swansea Town, sagte, daß er die Sache nicht so ungünstig ansehe wie

Mr. Chamberlain, in der Voraussetzung, daß sie erfahrene Fachleute bei der Durchführung des Planes hinzuziehen würden. Er sähe aber nicht ein, warum eine so große Summe von 80 Millionen während des Krieges ausgegeben werden solle, um Teerfarben herzustellen, und warum diese Summe notwendig wäre. Als chemischer Industrieller glaube er, daß es ganz unmöglich sei, auf verständige Weise 80 Millionen Mark für eine neue Fabrik in den nächsten zwölf Monaten oder selbst in zwei Jahren auszugeben. Wie aber diese Summe ausgegeben werden solle und warum, habe man ihnen nicht gesagt. Das Komitee enthalte aber, soweit er sehen könne, keine Leute, die chemische Fabriken jemals geleitet hätten. Er glaube nicht, daß die Deutschen viele Jahre hindurch ihre Waren mit Verlust verkaufen würden, um ein Unternehmen zu vernichten, welches begänne, in diesem Lande den Betrieb aufzunehmen. Er sehe nicht ein, warum man ein so großes Geheimnis über die Herren verbreite, welche der Regierung mit Rat zur Seite gestanden haben.

Mr. Runciman bemerkte, daß Prof. Green einer von ihnen sei.

Sir Alfred Mond hob hervor, daß dies ein ausgezeichneter Mann sei, und betonte dann noch besonders die Wichtigkeit, die geeignetsten Leute heranzuziehen, um die Erfindungen und Entdeckungen, welche die Angestellten machen würden, richtig bewerten zu können. Das Argument, daß ein Zoll auf deutsche Anilinfarben nach dem Kriege das Publikum dazu führen würde, sein Kapital hinzugeben, wäre völlig ungesund (radically unsound), weil sie ja nicht wüßten, wie hoch sich der Zoll stellen würde. Ferner würde ein hoher Zoll auch die deutschen Industriellen dazu führen, eigene Fabriken in England zu errichten. Wenn man die Anilinfarben nach England bringen wolle, so wäre es recht zweckmäßig, einen solchen Zollsatz einzuführen, aber er würde doch auf der anderen Seite wieder einen mächtigen Gegengrund gegenüber der Kapitalsinvestierung in der neuen Gesellschaft bilden. Er hoffe, daß der Plan der Regierung genügend Unterstützung finden würde, um erfolgreich zu sein.

I. M. Robertson, Parlamentssekretär des Board of Trade, bemerkte, daß kein anderer Plan dem Komitee vorgelegt worden sei. Was die Unterstützung für wissenschaftliche Untersuchungen betreffe, so müsse man nicht glauben, daß die Regierung dafür nur wenig Verständnis habe, wenn sie es als notwendig erachte, unter den gegenwärtigen Umständen nur eine verhältnismäßig geringe Unterstützung zu gewähren. Die Unterstützung würde den Universitäten erteilt werden mit der Absicht, diese und andere chemische Industrien zu fördern.

I. Sharp-Higham empfahl einen neuen Plan für die Er-

richtung einer A.-G., die sich mit der Gewinnung von Chemikalien und pharmazeutischen Produkten beschäftigen solle. Die Gesellschaft würde schon herausbekommen, was billig gekauft werden könne und was sie selbst herstellen könne.

Im weiteren Verlauf der Diskussion bemerkte, nach Angaben der „Times" vom 23. Februar 1915, Sir F. Cowley (Vertreter von Lancashire Prestwich und Regierungsanhänger), daß der bedeutsame Vorschlag der Regierung, der den Deutschen eine so vorzüglich organisierte Industrie entreißen sollte, geeignet erscheine, infolge der Bindung auf fünf Jahre Sachverständigen und Advokaten ein wahres Paradies zu schaffen.

Booth (ministerieller Abgeordneter von Pontefract) erklärte, er verabscheue den Plan von Grund aus als Radikaler und Freihändler. Es sei ein Versuch, die kollektivistischen Gedanken in das Gebiet der Privatunternehmung einzuführen, und er sei überzeugt, daß die Regierung es noch bitter bereuen würde, daß sie so gehandelt hätte.

XII.

Die Verhandlungen des englischen Parlaments über das Farbstoffprojekt am 8. und 11. März 1915.

(Aus „The Chemical Trade Journal“ vom 13. März 1915, S. 243—244.)

In dem House of Commons fragte am 8. März Sir William Bull den Präsidenten des Board of Trade, ob das Vorkaufsrecht der British Dyes Ltd. auf die Fabriken von Read Holliday & Sons Ltd. auch die Fortführung der Fabrikation synthetischer pharmazeutischer Produkte durch die neue Gesellschaft in Betracht ziehe, und wenn das nicht der Fall wäre, welcherlei Vorsorge von der Regierung getroffen würde, um von anderwärts eine ausreichende Versorgung mit solchen Produkten zu beschaffen. Ferner fragte er, ob das Vorkaufsrecht der British Dyes die gegenwärtigen Besitzer von Read Holliday & Sons dazu ermächtigen würde, ihr Geschäft auf eigene Rechnung wieder aufzunehmen, und ob besonders diese Besitzer imstande sein würden, als Agenten für den Verkauf deutscher Waren nach dem Kriege tätig zu sein, worin sie ja eine besondere Erfahrung besäßen, ob das große Publikum sich an dem Farbstoffprojekt der Regierung mit Kapital beteiligen dürfe und ob mit Rücksicht auf die Tatsache, daß viele kleine Firmen in England vorhanden seien, welche früher aus Deutschland importierte Farbstoffe gebrauchten und welche nicht genug Kapital zur Verfügung hätten, sich an dem Regierungsplan zu beteiligen, es beabsichtigt würde, daß Vorsorge getroffen werden solle, wonach solche Firmen sich an dem Plan beteiligen könnten, wenn sie bereit wären, eine Verpflichtung einzugehen, alle notwendigen Farbstoffe von der neuen Gesellschaft zu beziehen.

Der Präsident des Board of Trade, Runciman, antwortete, daß das Vorkaufsrecht auf das Unternehmen von Read Holliday & Sons ausgeübt werden könnte, wenn die neue Gesellschaft den Zeitpunkt für geeignet halte und unabhängig von den Produkten sei, welche die neue Gesellschaft herstellen würde. Man hat mir gesagt, daß eine Versorgung mit synthetischen pharmazeutischen Produkten, wie sie der Abgeordnete Bull vorschlage, nicht nötig sei. Das Vorkaufsrecht schließt auch das Recht ein, sich die Dienste des gegenwärtigen Aufsichtsrats-

vorsitzenden und Betriebsleiters der Gesellschaft, wenn es dem neuen Unternehmen als zweckmäßig erscheine, nutzbar zu machen. Ich höre, daß die Gesellschaft von den Farbstoffkonsumenten Zeichnungen auf Anteilscheine erwartet und auch von anderen, welche sie darin unterstützen wollen, die Industrie mit Farbstoffen zu versorgen. Man hat mir ferner gesagt, daß kein allzu rigoroses Vorgehen seitens der Leiter der neuen Gesellschaft geplant ist mit Bezug auf den Umfang der Aktienzeichnung, wodurch ein Zeichner das Recht erwirbt, Farben zu beziehen. In Fällen, wo Firmen, welche Farbstoffe verbrauchen, bona fide nicht imstande sind, mehr als einen bestimmten Betrag an Kapital zu zeichnen, soll auf ihre Bedürfnisse mit dem gehörigen Verständnis Rücksicht genommen werden.

Der Abgeordnete Hewins fragte an, ob irgendwelche Vorschläge gemacht worden seien, wonach sich die indische Regierung für die Teilnahme der indischen Farbstoffverbraucher eingesetzt habe.

Charles Roberts, Unterstaatssekretär für Indien, erklärte, daß die indische Regierung sich nicht an dem Farbstoffprojekt beteilige; ihre Tätigkeit habe sich nur darauf beschränkt, den Plan zur Kenntnis der indischen Industriellen und Handelskreise zu bringen.

Der Abgeordnete Hewins fragte dann weiterhin, ob der Präsident des Board of Trade zulassen würde, daß deutsche Farben und andere Waren mit Erlaubnis nach England eingeführt würden, und ob besonders diese Waren aus Vorräten in neutralen Ländern oder aus beschlagnahmten Ladungen feindlicher, in englischen Häfen internierter Schiffe bestehen dürften. Ferner erbäte er Auskunft, wann der früheste Termin wäre, an welchem der neue Farbstoffplan tatsächlich in Wirksamkeit träte, und ob man Auskunft darüber geben könne, einen wie großen Teil des englischen Farbenverbrauchs man nach dem neuen Plan in einem Jahre von jetzt an zu decken imstande sei. Endlich fragte er auch, welche Waren aus feindlichen Ländern bisher bereits nach England eingeführt worden seien.

Mr. Runciman antwortete: Ich erachte es nicht im öffentlichen Interesse, Einzelheiten mitzuteilen über die Einfuhr feindlicher Waren, die mit besonderer Erlaubnis erfolgt ist. Wenn man darüber Einzelheiten mitteilen würde, so bedeutete das eine genaue Information des Feindes bezüglich der deutschen Produkte, die wir höchst notwendig brauchen (the german products on which we stand in most urgent need). Aus demselben Grunde ist es unangemessen, irgendwelche Angaben über die Quellen zu machen, aus denen diese Waren stammen, die jetzt mit behördlicher Erlaubnis eingeführt werden. Ich kann jedoch im allgemeinen sagen, daß diese Ausnahmebestimmungen nur in ganz ausnahmsweisen Fällen gegeben werden, wo es sich darum handelt, englischen

Bedürfnissen zu genügen, die auf anderem Wege nicht befriedigt werden können. Ich bedaure, nicht in der Lage zu sein, über den wahrscheinlichen Fortschritt der Gesellschaft in der Versorgung der englischen Farbstoffkonsumenten eine sichere Schätzung abgeben zu können, aber es wird keinerlei vermeidbare Verzögerung in der Befriedigung dieser dringenden Bedürfnisse erfolgen.

Mr. D e n n i s s fragte den Präsidenten des Board of Trade, ob ihm bekannt wäre, daß die Royal Society bereit sei, die Organisation Sachverständiger und Studierender bei wissenschaftlichen chemischen Untersuchungen, soweit eine solche jetzt auf den Universitäten, den Universitätskollegien und technischen Schulen zur Verfügung stände, zu übernehmen, um die notwendige technische Unterstützung, die für einen Erfolg erforderlich sei, zu liefern, und ob der Präsident es für zweckmäßig halte, die Dienste dieser Gesellschaft für diesen Zweck sich nutzbar zu machen.

Mr. R u n c i m a n erwiderte: Ich habe soeben eine Denkschrift des Präsidenten der Royal Society an den Premierminister vom 4. März erhalten, auf die der Herr Abgeordnete wohl anspielt. Der Gegenstand dieser Denkschrift wird meine sorgfältige Aufmerksamkeit haben, und ich werde mich auch mit dem Präsidenten des Board of Education über diese Frage beraten.

Lord C. B e r e s f o r d fragte an, ob Farbstoffe, welche aus Deutschland nach England eingeführt würden, in Gold bezahlt würden, und wenn dies nicht der Fall sei, welcherlei Waren denn von England nach Deutschland zur Bezahlung solcher Farbstoffe ausgeführt werden dürften.

R u n c i m a n erwiderte, daß kein Austausch von Waren gestattet und direkte Bezahlung natürlich unmöglich sei. Die Firmen, welche eine Einfuhrerlaubnis erhalten hätten, träfen ihre eigenen Abmachungen hinsichtlich der Art der Bezahlung.

F. W. J o w e t t fragte am 10. März nach Einzelheiten über die Schritte, die man unternommen habe, die Ausfuhr von rohen Nebenprodukten aus England nach der Schweiz zu erleichtern, damit diese Produkte dort in Farbstoffe umgewandelt würden.

R u n c i m a n erwiderte, daß ein offizieller Beamter bestimmt worden sei, der die Verschiffungen von England überwachen solle, um die Schwierigkeiten des Land- und Seetransports zu überwinden, welche infolge des Krieges natürlich in bedeutendem Umfange eingetreten seien. Diese Schwierigkeiten sollen auch bereits überwunden sein. Der Eisenbahnrat hat auch gewisse Erleichterungen gewährt, um diese Materialien auf den Eisenbahnen in England abzufertigen, und auch die französische Regierung hat derartige Erleichterungen im Transitverkehr durch Frank-

reich gewährt. Weitere Schritte zur Erleichterung dieses Austauschverkehrs von Produkten werden jetzt in Erwägung gezogen, und die Bildung der neuen Farbengesellschaft werde hoffentlich dieses Problem sehr vereinfachen.

Am 11. März wurde die Frage der englischen Farbenfabrikation wiederum vom Abgeordneten Mr. Handel Booth zur Sprache gebracht, der die Aufmerksamkeit lenkte auf das, was er als ein „mysteriöses Dokument, welches darauf Anspruch mache, ein Prospekt zu sein" charakterisierte. Es gäbe in dem Prospekt mehrere Lücken. Erstens enthalte der Prospekt nicht die Namen des Gründers. Es sei denn auch keine Bilanzaufstellung der großen Firmen gegeben, die übernommen werden sollten, und es fehle auch der Name des leitenden Unternehmers. Die wichtigste Person in einem Geschäft wäre aber der leitende Unternehmer, und er bedaure, in dem Prospekt keinerlei Anzeichen darüber zu finden, wer der leitende Kopf in dieser nationalen Gesellschaft sein solle. Das einzige Licht, welches über die ganze Angelegenheit verbreitet sei, wäre, daß zwei Herren je 10 000 £ für das Recht ihrer Beschäftigung in dem neuen Unternehmen erhalten sollten. Dann wären auch noch zwei Regierungsdirektoren da mit absolutem Vetorecht, die ihren sieben Kollegen gegenüber eine besondere Stellung innehaben sollten. Wie könnte etwas Derartiges zu einem rentablen Unternehmen und guten Geschäft führen? Eine Gesellschaft, welche 100 000 £ für wissenschaftliche Untersuchungen haben solle, müsse auch irgendeinen Wissenschaftler oder Chemiker in der Leitung haben. Auch sollte ein Arbeitervertreter in der Geschäftsleitung vorhanden sein, um die Interessen des arbeitenden Volkes zu schützen. Es wäre demnach weder ein Freihandelsplan, noch ein schutzzöllnerischer Plan, weder ein Regierungsplan, noch ein privates Unternehmen und überhaupt ein Unternehmen, das weder für Kriegs- noch für Friedenszeiten passe.

Der Abgeordnete Pennefather sagte, daß der Prospekt Angaben darüber enthalten sollte, wie groß das Aktienkapital und das Obligationskapital von Read Holliday & Sons wäre, und man hätte auch angeben sollen, ein wie großes Gehalt an die Herren L. D. Holliday und Joseph Turner gezahlt werden sollte, sofern ihre Dienste verlangt würden. Der Prospekt erwähne nur, daß die Gehälter nicht geringer als 5000 £ pro Jahr sein sollten, das heiße wahrscheinlich noch mehr. In der Annahme, daß die Farbstoffverbraucher 500 000 £ Anteilscheine zeichnen würden, und daß die Regierung die gleiche Summe zahlen würde, hätte er eine Berechnung darüber angestellt, wie groß

die Verpflichtungen der Regierung unmittelbar nach Gründung der Gesellschaft sein würden. Sie würden dann sofort 540 000 £ zu zahlen haben, einschließlich der 248 000 £ Kaufpreis für Read Holliday & Sons. Das Kapital der Gesellschaft würde also bereits im Anfang diese Verpflichtungen tragen und würde auch noch das Darlehen der Regierung von 500 000 £ zu verzinsen haben. Im ganzen käme er zu dem Ergebnis, daß man den prächtigen Überschuß von 80 000 £ schließlich noch zur Verfügung haben würde. Nun müsse in den ersten sechs Monaten die Gesellschaft den Farbstoffkonsumenten die größten Dienste leisten, und wenn sie nicht genügend Kapital am Anfang besitze, so würde der ganze Nutzen des Planes zum größten Teil hinfällig werden. Nach sechs Monaten würde die Gesellschaft bei der zweiten Einzahlung wieder eine Summe von 125 000 £ erhalten, und späterhin könnte sie noch einmal die gleiche Summe von den Anteilzeichnern beziehen. Er gebe aber zu bedenken, daß die Gesellschaft vom Moment der Zeichnung an sich in finanzieller Verlegenheit befinden wird.

Sir F. Cawley sagte, daß die einzigen Befürworter des Planes, soweit er sehen könne, die Vertreter der Regierung seien. Die Regierung sage tatsächlich, daß, wenn die Bevölkerung den Plan nicht unterstütze, sie keine Farbstoffe haben würde. Es sei höchst unfair für die Regierung, öffentliche Gelder dazu zu benutzen, um einen Zwang auf die Bevölkerung auszuüben. Unter der Annahme, daß alles gut ginge, würde sich ein riesenhaftes Unternehmen bilden, mit allen schlechten Eigenschaften eines amerikanischen Trusts, und noch dazu geschaffen durch eine freihändlerische Regierung. Das wäre eine ganz unmögliche Situation und die schlechteste Maßregel, die irgendeine Regierung ergreifen könne. Die Gesellschaft solle auf dem Wege der Einschüchterung gebildet werden (the company was to be formed by intimidation). Was sollten denn die 100 000 £, die man für wissenschaftliche Untersuchungen ausgeben wolle? Das Geld solle den Chemikern dieser Gesellschaft überlassen werden, und diese Chemiker würden tatsächlich von der Nation bezahlt, um die Arbeit allein für diese neue Gesellschaft auszuführen. Er betone, daß die Regierung kein Recht habe, öffentliche Gelder einer Gesellschaft zu geben, die nur für eigenen Gewinn arbeite.

Sir Philipp Magnus beklagte, daß die Anweisung von 100 000 £ für chemische Forschungen gänzlich den Direktoren einer Gesellschaft überlassen werden solle, von denen keiner in der Leitung wissenschaftliche Befähigung besäße. Er wisse nicht, ob dann dieser Fonds auch für diese Zwecke benutzt würde. Da nichts die Farbstoffverbraucher verpflichte, von der Gesellschaft ihre Farben zu beziehen, so sehe

er keinerlei günstige Vorbedingungen dafür, ob der Plan die Industrie in England genügend sichere oder ob er geeignet sei, den deutschen Industriellen ihre Stellung auf dem englischen Markt zu nehmen. Sobald der Krieg vorüber wäre, würden die deutschen Gesellschaften England mit billigen Farben überschwemmen, und es würde für die englische Gesellschaft unmöglich sein, mit ihren deutschen Konkurrenten in bezug auf die Verkaufspreise gleichen Schritt halten zu können.

Sir Arthur Markham sagte, daß er Freihändler wäre, aber angesichts eines nationalen Notstandes würde er sich niemals von dem Fetisch des Freihandels allein bestimmen lassen. Die Deutschen würden diese Gesellschaft vernichten, wenn die Regierung nicht für ihren Plan viel Geld aufwende, und in wenigen Jahren würden die Deutschen weiter ihre Monopolherrschaft im Handel ausüben. Man brauche nicht Chemiker zweiten Ranges, sondern Überchemiker (super chemists), die für die Färberei erforderlich seien, und 100 000 £ pro Jahr für wissenschaftliche Arbeiten seien gänzlich unzureichend. Nicht eine Stimme in diesem Hause spräche für den Plan, und trotzdem versuche die Regierung, das Projekt im Parlament durchzupeitschen. Sie wären im Begriff, alle Gelder zu verlieren, welche England jetzt für eine unerhört schlechte Sache (a wild-cat scheme) aufwende. Es wäre gänzlich falsch, wenn das Parlament Geld bewillige, um die Fabrikanten zu zwingen, die Farbstoffe von einem Regierungsmonopol und alle durch eine solche Monopolverwaltung zu beziehen. Könne der Herr Finanzsekretär des Board of Trade ihnen sagen, daß kein Fabrikant in irgendeiner Weise benachteiligt werden solle, sofern er kein Kapital gezeichnet hätte?

Mr. Hewins sagte, der Plan wäre noch verwerflicher, als sie hätten erwarten können. Der Prospekt wäre geradezu ein abscheuliches Dokument (an outrageous Document). Die Hilfsquellen Englands reichten völlig aus, um das Land von allen Schwierigkeiten zu befreien, die sich jetzt bei der Versorgung mit Anilinfarben herausgestellt hätten, wenn man nur die Geschäftsleute mit heranziehe. Sie müßten den Geschäftsleuten, die dieses neue Unternehmen begründeten, eine gewisse Sicherheit bieten.

J. M. Robertson, der Parlamentssekretär des Board of Trade, sagte, daß er nicht überrascht wäre, daß Mr. Booth, als ein guter Freihändler, durch diese besondere Maßregel erbittert sei, die man nur in dieser außerordentlichen Krisis vorgebracht hätte. Booth habe sich darüber beklagt, daß kein leitender Kopf genannt sei, aber er wisse doch wohl aus dem Prospekt, daß es ein Teil der Kaufbedingungen sei, wonach die Herren L. B. Holliday und Joseph Turner verpflichtet wären, ihre Dienste anzubieten. Er hätte sich

auch darüber beklagt, daß keinerlei genügende Sicherheit bestände, daß die Gesellschaft englisch bleiben würde, und dann habe er gegen die Anwesenheit von zwei Regierungsdirektoren protestiert, als wenn die Regierung zwei Spione in die Leitung abgeordnet habe. Wenn die Regierung bestrebt gewesen sei, gewisse Sicherheiten zu erlangen, wie könne dann der Herr Abgeordnete andeuten, daß diese Direktoren Spione der Regierung seien, daß sie nicht gebraucht würden und daß sie nicht in der Gesellschaft sein sollten?

Der Herr Abgeordnete tadelte ferner, daß in dem Projekt nichts von Kooperation gesagt würde; aber es habe sich als praktisch erwiesen, den Direktoren zu überlassen, ob sie in den gewöhnlichen Geschäftswegen verbleiben wollten. Ein anderer Vorwurf sei, daß kein Wissenschaftler oder wissenschaftlicher Techniker in der Leitung wäre. Es könne ja wünschenswert sein, in der Leitung eines solchen Unternehmens einen Chemiker von großer praktischer Erfahrung zu besitzen, sie wüßten aber auch, daß Firmen, deren Leitung nur von Chemikern geführt worden sei, zugrunde gegangen seien. Mit dieser Frage habe man sich eingehend beschäftigt, und es gäbe viele Geschäftsleute, die ganz davon überzeugt seien, daß es ein schwerer Mißgriff sein würde, in der Leitung des Unternehmens einen Mann mit speziellen technischen Kenntnissen zu haben, weil die übrigen Direktoren dann ganz in seinen Händen sein würden. Der chemische Direktor könne sagen, daß er allein in der Leitung chemische Kenntnisse besitze und daher zu bestimmen habe. Die Frage des Gehalts für den leitenden Mann sei praktisch auch die Frage der Gehälter der Direktoren, und alle die verschiedenen Bestandteile in dem Kaufpreis von Read Holliday & Sons, die für den Wert des Unternehmens ausschlaggebend wären, seien in dem Prospekt mitgeteilt.

Die Regierung sei ermächtigt, zu fragen, welcher Plan denn von denjenigen, welche ihr Projekt mißbilligten, unterstützt würde. Aber bis jetzt habe man keinerlei aussichtsreiche Pläne vorgebracht. Ein solcher Plan, wie ihn die Regierung vorgeschlagen habe, sei nur dem Notschrei der Industrie zuzuschreiben, die sich auch vor den künftigen Gefahren fürchte. Es gäbe keinen anderen Weg, auf dem eine ständige Versorgung mit Farben erfolgen könne, und es bleibe daher nur die Errichtung einer Gesellschaft, wie sie die Regierung empfehle, übrig. Dieser Plan sei in praktischer Hinsicht bei weitem der am meisten demokratische Plan, der jemals entworfen sei. Er könne dem Abgeordnetenhaus nur sagen, daß dies der einzige praktische Plan wäre, der dem Lande vorgelegen habe.

XIII.

Die Berufschemiker und der Krieg.

Von

Professor **Raphael Meldola.**

(Aus „The Chemical News“ Bd. 111, Nr. 2885 vom 12. März 1915, S. 128—130.)

Auf der XXXVII. Jahresversammlung des Institute of Chemistry hielt am 1. März 1915 Prof. Raphael Meldola einen Vortrag über das im Titel angegebene Thema. Er schilderte in seiner Rede vor allem die Tätigkeit der Berufschemiker in Verbindung mit dem Krieg.

Der Vorstand des Instituts hat das Gegenmanifest, welches viele englische Gelehrte und in der Öffentlichkeit stehende Männer als Antwort auf die deutsche Kundgebung an die Kulturwelt erlassen haben, gefördert. Das Institut hat aber auch die Aufmerksamkeit der Regierung darauf gerichtet, besondere Komitees zu bilden, um über die Frage der Versorgung mit chemischen Produkten zu beraten, die bisher in überwiegendem Maße aus deutschen Fabriken hätten bezogen werden müssen. Hinsichtlich der Frage der Farbstoffe erinnerte Prof. Meldola die Mitglieder an den Mahnruf, den er bereits im Jahre 1886 vor der chemischen Sektion der Society of Arts hatte erschallen lassen. Systematische Untersuchungen unter den Farbstoffkonsumenten offenbarten die Tatsache, daß bereits zu jener Zeit 90 % der in England verwandten Farbstoffe fremden Ursprungs waren. Inzwischen ist keinerlei Gebiet wieder erobert worden, und noch vor dem Ausbruche des Krieges führten wir in England neun Zehntel unserer Farbstoffe aus Deutschland und der Schweiz ein. Die Entwicklung dieser Industrie im Auslande ist vor allem erfolgt dank der Anerkennung und der Ausnutzung der Ergebnisse chemischer wissenschaftlicher Untersuchungen durch die Fabrikanten.

Bereits in den ersten Tagen des August setzte der Präsident des Board of Trade ein Komitee ein unter dem Vorsitz von Lord Haldane, welches die Aufgabe haben sollte, der Regierung mit Rat zur Seite zu stehen bezüglich der Mittel und Wege, um die nationalen Bedürfnisse

zu befriedigen; von diesem Komitee wurde später ein Unterkomitee abgezweigt unter dem Vorsitz von Lord Moulton, um sich speziell mit der Herstellung von Farbstoffen zu beschäftigen. Ein Projekt, welches die Regierung in gemeinschaftlicher Beratung mit diesem Komitee von Vertretern der großen Organisationen der Farbstoffkonsumenten ausgearbeitet hatte, wurde im Beginn dieses Jahres der Öffentlichkeit bekanntgegeben, und nach eingehender Diskussion durch die unmittelbar beteiligten Kreise wurde das Projekt schließlich zur Umarbeitung zurückgestellt. Das Projekt wurde als unbefriedigend angesehen, aber die Regierung entschloß sich, den Plan nicht völlig fallen zu lassen, und infolgedessen wurde ein neues Projekt, welches sich von dem ersten in gewissen wichtigen Einzelheiten unterschied, der Öffentlichkeit unterbreitet. Eine beträchtliche Anzahl von Gesellschaften, die Farbstoffe verbrauchen, schien dem neuen Projekt günstig gesinnt. Man solle sich aber darüber völlig im klaren sein, daß weder das Beratungskomitee des Board of Trade noch das Farbstoffsubkomitee in irgendeiner Weise für diese beiden Projekte verantwortlich wären. Die Gründe, aus welchen ein öffentliches Eingreifen gebieterisch gefordert wurde, wurden am klarsten in einer Rede, welche Lord Moulton in Manchester am 8. November gehalten hat, auseinandergesetzt. Er hatte dort besonders hervorgehoben, daß er allein sich für den Rat verantwortlich hielte, daß die Regierung eingreifen sollte, daß er es aber ablehnte, sich für die besondere Form, in welcher dieses Eingreifen erfolgen würde, persönlich einzusetzen.

Man hat nun das Verfahren befolgt, eine Gesellschaft zu bilden, in welcher die Konsumenten die Hauptaktionäre sein sollten; die Regierung sollte das Unternehmen durch einen Vorschuß zu bestimmten Zinsbedingungen bis zu einer Million Pfund fördern. Der Plan war gewissermaßen auf kooperativer Grundlage aufgebaut, und zum erstenmal in England wurde ein bestimmter Vorschlag für die Errichtung einer vom Staat unterstützten Industrie gemacht. Mit Rücksicht auf die großen Interessen, die auf dem Spiele standen, schien diese Politik verständig zu sein, und das wurde auch von beiden politischen Parteien zugegeben, als der Regierungsvorschlag im November 1914 vom Präsident des Board of Trade erwähnt wurde. Es war für die Vertreter des chemischen Berufs von großer Bedeutung, daß ihre Kenntnis dieser großen Industrie in dem Plane berücksichtigt werden sollte und auch bei irgendeinem anderen Plane, der später noch vorgebracht werden könnte. Sie wünschten die

Wiederherstellung der Teerfarbenindustrie in England und hofften, daß die Industrie nicht nur wiederhergestellt würde, sondern auch dauernd nach dem Kriege aufrecht erhalten werden sollte.

Die Beratungen der beiden Regierungsprojekte in verschiedenen Teilen Englands durch die Organisationen der Farbstoffkonsumenten, durch die Handelskammern usw. hatten sich alle um politische und wirtschaftliche Fragen gedreht; die Lebensfrage aber, nämlich geeignete chemische Aufsicht, habe man entweder als etwas Untergeordnetes behandelt oder gänzlich aus den Beratungen fortgelassen. Während vielerlei „Quängeleien" über die Frage herrschten, nach welcher Methode die Industrie begründet und aufrechterhalten werden sollte, ob mit Hilfe des Freihandels oder des Schutzzolls oder mit Hilfe von staatlichen Unterstützungen oder mit irgendeinem anderen Mittel, wäre die Erwägung der Fragen, ob nach ein paar Jahren überhaupt noch etwas an Farbstoffindustrie vorhanden sei, das zu schützen sich lohne, und ob eine genügende Grundlage an tatsächlich vorhandenen Produkten für die Politiker, Nationalökonomen und Geschäftsleute noch übrig wäre, worüber sie „quängeln" könnten, vollkommen übersehen worden. Es wäre aber nicht ein reines Geschäftsproblem, welches die Regierung zu lösen unternommen habe. Es sei in erster Linie ein chemisches Problem. Es sei nicht einmal ein Geschäftsproblem im gewöhnlichen Handelssinne, weil die Hauptfrage in erster Linie wäre, die englischen Bedürfnisse zu befriedigen und weil die Hauptkonsumenten gleichzeitig die Hauptproduzenten sein sollten. Die Geschäftsfrage im Sinne des Ausfuhrhandels stände für die Gegenwart jedenfalls weit zurück.

Die Bedingungen, welche erfüllt werden müßten, wenn England wiederum die Heimat der Teerfarbenindustrie werden sollte, würden sicherlich nur unvollkommen vom großen Publikum verstanden. Selbst die am meisten Betroffenen — diejenigen, welche aufgefordert wurden, das Kapital zu liefern — schienen in den meisten Fällen nur den Gedanken zu haben, daß alles, was erforderlich sei, darin bestände, das notwendige Geld zu finden, die Regierungsunterstützung zu sichern, einen Aufsichtsrat von Geschäftsdirektoren zu bilden usw.! Die Industrie würde dann sofort ins Leben treten und gerüstet sein, mit allen Wechselfällen zu kämpfen. Wie aber liegen die Tatsachen wirklich?

Ungefähr 500 verschiedene Farbstoffe bestimmter Zusammensetzung seien der Färbereiindustrie als Produkte wissenschaftlicher Forschungen geliefert worden. Nur eine gewisse Anzahl von diesen könnte und würde

in England gemacht werden. Die Gesamtausbeute der englischen Fabriken reiche gegenwärtig in keiner Weise für die Bedürfnisse der englischen Textilindustrie aus. Die ersten Schritte, die man daher unternehmen müsse, seien, die bestehenden Fabriken zu vergrößern und so zu entwickeln, daß die dort hergestellten Farbstoffe in größeren Mengen geliefert werden könnten. Diese Notwendigkeit ist auch in dem Regierungsplan vorgesehen worden, und soweit erscheint alles gut. Wenn die Ausdehnung der bestehenden Fabriken noch unzureichende Vorräte lieferte, so müßten neue Fabriken errichtet und ausgestaltet werden. Auch dafür war in dem Regierungsplan Vorsorge getroffen worden; wenn wir aber die Industrie hier dauernd begründen wollen, so müssen wir noch weiter darüber hinaussehen. Wo sollten wir nach dem Kriege bleiben? Wir sollten im Besitz von Verfahren sein, um eine gewisse Zahl von Farbstoffen herzustellen. Der Vorrat an diesen Produkten könnte möglicherweise ausreichen für die besonderen Zwecke, für die sie erforderlich wären. Aber es würde dann noch eine große Zahl von anderen Produkten geben, die niemals bisher in England hergestellt worden seien. Für die Ausarbeitung dieser Prozesse habe eine Vereinigung von Geschäftstalenten den geringsten Wert. Es sei nicht eine Geschäftsfrage, sondern eine chemische Frage, und allein durch chemische Forschung könne die englische Farbenindustrie gerettet werden. Die deutsche Farbenindustrie ist errichtet worden auf der Grundlage der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung in den Fabriken, den Universitäten und Technischen Hochschulen, die dort über 40 Jahre lang eifrigst betrieben worden sei. Wenn wir annehmen, daß wir in England unsere Stellung dadurch wiedererlangen können, daß wir eine Gesellschaft bilden, deren Leitung nur aus Geschäftsleuten besteht, so erscheint das lächerlich. Die großen Vertretungen der Farbstoffkonsumenten und -produzenten, welche das Dye-Ware Supply Enquiry Committee der Society of Dyers and Colorists bilden, haben diese Ansicht völlig gutgeheißen und dem Board of Trade eine Resolution übermittelt, die in Manchester im Februar angenommen worden sei. Es sei erfreulich, zu erfahren, daß es Organisationen von Farbstoffproduzenten gebe, welche die Sachlage wissenschaftlich begriffen hätten. Wenn man glaube, daß ein Färber, so geschickt er auch sein könne, infolge seiner Beschäftigung imstande wäre, die Leitung einer Gesellschaft zu übernehmen, welche sich mit der Herstellung von Farben befasse, die er selber verbrauche, so wäre das etwa das gleiche, als wenn man annehmen würde, daß ein Mann, der nach seiner Uhr die Zeit an-

geben könne, auch imstande sei, die Leitung einer Uhrenfabrik zu übernehmen.

Eine Seite des neuen Projekts, welche der Chemiker günstig ansehen würde, sei die offene Anerkennung der Forschung als einer Notwendigkeit für die Entwicklung der Industrie. Die Regierung will auf 10 Jahre hinaus höchstens 100 000 £ für Forschungs- und Laboratoriumsarbeiten gewähren. Das sei sicherlich eine Anerkennung, welche einen Fortschritt in der öffentlichen Meinung bedeute, für den sie dankbar wären. Es würde eine Aufgabe für einen Satiriker der Zukunft sein, darauf hinzuweisen, daß ein europäischer Krieg von nie vorhergesehener Größe notwendig war, um diese offizielle Anerkennung der Einwirkung der Wissenschaft auf die Industrie zuwege zu bringen. Wer soll aber diese Untersuchungen leiten? Ein Aufsichtsrat von reinen Geschäftsleuten würde sicherlich dazu nicht imstande sein. Ein Ausschuß von Farbstoffverbrauchern könnte höchstens sagen, welche Farbstoffe gebraucht würden. Es wurde in der Tat vorgeschlagen, daß die Gesellschaft sich die Hilfe eines Komitees von Sachverständigen sichern solle. Die Sachverständigen wären — wie gewöhnlich in England — der Leitung untergeordnet, und ihre Hilfe sollte nach Gutdünken von der Leitung erbeten werden, deren Mitglieder keine wirkliche Kenntnis von den notwendigen Bedingungen haben könnten, die für die Fabrikation erforderlich wären. Würden diese denn nun imstande sein, auf Gefahren rechtzeitig aufmerksam zu machen? Die Stapelprodukte, welche sie herstellen sollten, könnten in wenigen Jahren durch Produkte von späteren Entdeckungen übertroffen worden sein. Die Politik des Versuches, einen hochspezialisierten und in schnellem Tempo fortschreitenden Zweig der organischen chemischen Industrie durch eine Gesellschaft von Geschäftsleuten mit Hilfe von Sachverständigen, die im Bedarfsfalle zugezogen würden, zu entwickeln, wäre verhängnisvoll, wenn man beabsichtige, die Industrie dauernd im Lande zu errichten. Die Gruppe von Industrien, welche sich an die Produkte der Teerdestillation angeschlossen habe, würde nach dem Kriege in keiner Weise unverändert bleiben, und nur wissenschaftliche Führung und nicht bloße Hilfe würde sie am Leben erhalten können (it was scientific guidance and not mere assistance that would keep them alive). Der chemische Sachverständige allein könne den Lauf der Entwicklung vorhersehen. Er könne in Verbindung mit dem Fortschritt der Wissenschaft leiten, und er allein könne auch mit Verständnis den Kampf mit

der Konkurrenz führen. Wenn diese wissenschaftliche Leitung aber ferngehalten würde, so müßten alle Projekte früher oder später mit einem Mißerfolge enden. Wenn dieser zweite Mahnruf an England nach einer Zeit von etwa 30 Jahren wieder ungehört verhalle, so würde es um so schlimmer für England sein.

Auch auf anderen Gebieten der Industrie, auf welchen Englands Abhängigkeit von fremden Produkten deutlich durch den Krieg offenbar geworden sei, könnten die Berufschemiker bedeutsame Dienste leisten. Es sei lange bekannt gewesen, daß Glas- und Porzellanapparate für das Laboratorium und Filtrierpapier hauptsächlich aus dem Auslande geliefert worden seien, und daß große Mengen von reinen chemischen Reagenzien und besonderen Chemikalien für analytische und wissenschaftliche Zwecke nichtenglische Marken aufgewiesen haben. Diese Sachlage lasse ein schnelles Eingreifen als notwendig erscheinen, und die Vorstände des Institute of Chemistry und der Society of public analysts wären gemeinsam in einem Komitee tätig gewesen, um diese Frage zu lösen, die von so großer Bedeutung für den Beruf des Chemikers sei. Die Untersuchungen dieses Komitees hätten die Tatsache bald offenbart, daß ein Mangel in der Versorgung mit Laboratoriumsapparaten nicht nur die Arbeit der Chemiker sehr in Frage stellen würde, sondern auch in bedenklicher Weise gewisse wichtige Industrien nachteilig beeinflussen würde, deren Abhängigkeit von der Versorgung mit geeigneten Glassorten zuerst nicht vorausgesehen worden sei. In Verbindung mit diesen Untersuchungen wurde es später als notwendig erachtet, und zwar mit Rücksicht auf die großen in Frage stehenden nationalen Interessen, daß das Institute of Chemistry sich daran beteiligen solle, den zukünftigen Fabrikanten von Glassachen praktische Hilfe zu gewähren. Zu diesem Zwecke wurde ein Glasforschungskomitee eingerichtet, das noch jetzt arbeitet. Rezepte, welche die Mitglieder des Komitees im Laboratorium des Instituts ersonnen hatten, wurden anerkannten Prüfungsmethoden unterworfen. Die Versuche hatten zuerst natürlich nur in kleinem Maßstab ausgeführt werden können, aber die Mitwirkung einer Reihe von Glasindustriellen sei gesichert worden, und die Resultate würden in ziemlich großem Maßstabe unter vollständiger sachverständiger Kontrolle geprüft werden. Von nicht geringer Bedeutung sei auch die Herstellung eines geeigneten Glases für Sicherheitslampen im Bergbau, da die notwendigen Glasplatten bisher hauptsächlich aus dem Auslande bezogen worden sind. Diese besondere Art Glas sei von dringender Bedeutung im Kohlenbergbau, und es sei sicherlich niederdrückend, von den Herstellern dieser

Lampen zu erfahren, daß in bezug auf Glas, welches den Prüfungsmethoden des Home Office entspreche, England bisher so sehr auf die fremden Glasfabrikanten angewiesen gewesen sei. Das Unternehmen des Institute of Chemistry sei gänzlich von patriotischen Motiven geleitet gewesen; diese Arbeit würde als eine nationale Pflicht unternommen, und die Ergebnisse würden vorbehaltlos zur Verfügung der Fabrikanten gestellt, welche dieselben zu benutzen wünschen. Die Bemühungen gewisser Firmen und die Arbeiten des Komitees führten zu Ergebnissen, welche gute Aussichten für die Herstellung verschiedener Arten von Glaswaren für chemische Zwecke in England bieten und es auch wahrscheinlich erscheinen lassen, daß in nicht zu ferner Zukunft die englischen Laboratorien mit in England hergestellten Apparaten versorgt werden.

Was das Porzellan anbetrifft, so war es erfreulich zu hören, daß Tiegel und Schalen, welche dem besten Berliner Porzellan entsprechen, jetzt in England zu praktisch dem gleichen Preise hergestellt werden sollen. Es sei gleicherweise erfreulich zu hören, daß das Filtrierpapierproblem ebenfalls praktisch gelöst worden sei, und zwar vor allem dank der Unterstützung der englischen Papiersachverständigen, und daß englische Filtrierpapiere von allen erwünschten Qualitäten und mit den gleichen Eigenschaften wie die bisher benutzten fremden Erzeugnisse sicherlich in englischen Papierfabriken hergestellt werden würden.

Hinsichtlich der Versorgung mit chemischen Reagenzien fand es das vereinigte Komitee für notwendig, einem besonderen Unterkomitee die etwas schwierige Aufgabe zu übertragen, eine Liste aller gewöhnlich benutzten Reagenzien mit Angaben des notwendigen Reinheitsgrads und der notwendigen Prüfungsmethoden auf Reinheit zu beschaffen. Diese Liste sei als Broschüre veröffentlicht worden und vielen Firmen und chemischen Fabriken geschickt worden, mit der Absicht, zu erfahren, welche Reagenzien ihrer eigenen Fabrikation sie liefern könnten. Wenn alle Antworten eingegangen seien, so würde das vereinigte Komitee wissen, daß die vollständige Versorgung mit Chemikalien durch englische Fabrikanten erfolgen könnte.

In allen Zweigen ihrer Arbeiten haben die vereinigten Komitees außerordentlich freundliche Unterstützung von Fabrikanten und Händlern erfahren. Die Fabrikanten von chemischen Reagenzien bemühten sich, die Bedürfnisse der Chemiker zu erfüllen. Es wurde ganz ernst gehofft, daß früher oder später die Versorgung mit Laboratoriumsapparaten und

Materialien gänzlich britischen Ursprungs sein würde. Die Fabrikanten bemühten sich in manchen Fällen, mit bedeutenden Kosten neue Industriezweige zu entwickeln, die bisher in England nicht ausgeübt worden waren. Es wäre die heilige Pflicht der Konsumenten — in der Tat eine Pflicht für jeden Zweig des Chemikerberufs —, sein äußerstes darin zu leisten, um die neuen inländischen Industrien zu ermutigen und zu unterstützen. Patriotismus und der Glaube an England verlangen, daß nach dem Kriege sie denjenigen helfen sollten, die ihnen jetzt geholfen hätten, und zwar dadurch, daß sie nur Produkte britischen Ursprungs verwenden. Sie sollten nicht nur einander in der Entwicklung dieser Industrien jetzt unterstützen, sondern deren dauernde Aufrechterhaltung auch nach der Friedenserklärung sichern. Mit der Erfüllung dieses Ergebnisses würde der Vorwurf beseitigt sein, daß die Nation, welche der chemischen Wissenschaft einen Priestly, Black, Boyle, Cavendish, Davy, Dalton, Faraday und Graham gab, das Land, welches die Teerfarbenindustrie begründete, und das in der chemischen Großindustrie die Führung gehabt hat, es geschehen ließ, daß die Laboratoriumsarbeit auf fremde Materialien angewiesen war, und daß die großen Textilindustrien und die metallurgischen Gewerbe Englands durch die Unterbindung der Zufuhr von feindlichen Ländern in ihrer Existenz bedroht würden."

Ferner berichtete Professor Meldola über die große Zahl von Mitgliedern der Gesellschaft und der Studenten, die jetzt ihre gewöhnliche Arbeit aufgegeben und ihre Studien unterbrochen hätten, um England im Felde ihre Dienste zu leisten. Es sei von Interesse, zu erfahren, daß während des gegenwärtigen Feldzugs ein mobiles chemisches Laboratorium an der Front in Tätigkeit gewesen ist. Berufschemiker seien auch im Heere und im Sanitätswesen beschäftigt. Andere Mitglieder wären auch in Laboratorien und Fabriken tätig, die unter Staatsaufsicht standen, und beschäftigten sich mit der Prüfung der verschiedenen Kriegsmaterialien und Vorräte. Das Institut im ganzen habe also alles getan, um seine Aufgaben als eine nationale Berufsorganisation im gegenwärtigen Kriege zu erfüllen.

Die Regierungsabteilungen empfingen bereits in den ersten Augusttagen die Nachricht, daß die Dienste technischer Sachverständiger und die Einrichtungen der Laboratorien des Instituts im Bedarfsfalle zur Verfügung der Regierung ständen, und die Namen vieler Mitglieder finden sich in den Regierungskomitees und in anderen Ausschüssen,

welche sich damit beschäftigen, zurzeit dem Lande nützlich zu sein. Wenn er auch anerkenne, daß unter den gegenwärtigen Bedingungen, die allen Staatsausgaben Sparsamkeit auferlegen, die persönlichen Interessen hinter den nationalen Bedürfnissen zurücktreten müßten, so hebe er doch hervor, daß die Regierung den Chemikern gegenüber nicht diejenige Achtung zeige, wie sie sollte. Er wies auf die kürzlich erlassene Annonce des Chief Inspector am Royal Arsenal zu Woolwich hin, welche einen chemischen Assistenten auf Zeit verlange und nach welcher die Kandidaten eine vollständige gute Ausbildung in organischer und anorganischer Chemie haben sollten. Sie sollten ferner auch, wie verlangt wurde, sorgfältige Analytiker sein, und man erklärte, daß man den Inhabern von Universitätsgraden oder Mitgliedern des Institute of Chemistry den Vorzug geben würde. Die für diese Stellung angebotene Bezahlung wurde ausgedrückt als „Lohn in Höhe von 2 £ 0 sh 6 d pro Woche“[1]). Eine deutlichere Entmutigung gegenüber der Ergreifung des Berufs eines Chemikers oder eine sicherere Methode, einen nicht sachverständigen Mann für diese Stellung zu erhalten, könne man sich kaum vorstellen. Es sei besonders bedauerlich, daß solche degradierenden Bedingungen zu einer Zeit angeboten würden, wo der Bedarf der Nation an erfahrenen Chemikern von allen Seiten so deutlich zutage trete und wo die Notwendigkeit ihrer Erfüllung nahe zu sein beginne.

[1]) Vgl. S. 334 und 335.

XIV.

Ueber die englische Teerfarbenindustrie.

Von

Professor **Henry E. Armstrong**.

(Nach einem Briefe an die „Morning Post", der im „Chemical Trade Journal", 1915, S. 217, wiedergegeben ist.)

Bei der Betrachtung des stenographischen Verhandlungsberichts über das Farbstoffprojekt im House of Commons wurde in mir das niederdrückende Gefühl, das ich zurzeit habe, bestätigt, wonach die Lage fast hoffnungslos ist, und zwar kommt das von der bedauernswerten Unwissenheit unserer Regierung in wissenschaftlichen Fragen.

Mr. Runciman hat die englischen Chemiker einfach verhöhnt, wenn er in seiner Rede sagte:

„Es ist angegeben worden, daß die Organisation dieses Unternehmens ohne die Hilfe von technischen Sachverständigen vorgenommen worden ist. Es ist allerdings richtig, daß in dem Komitee der Gründer oder in dem Komitee der Verbraucher keine Chemiker gewesen sind. Aber es waren Geschäftsleute vorhanden, die in ihrer ganzen Existenz auf Farbstoffe angewiesen sind. Wir haben den Rat der besten Geschäftsleute, den wir erhalten konnten, zu Hilfe genommen. Sie hatten zu ihrer Unterstützung wenigstens zwei der größten Chemiker in Europa an ihrer Seite, von denen der eine, der in England seine Tätigkeit ausübt, vor dem Kriege eine Tantieme von einem der größten Farbstoffkonzerne empfing, wie ja hier heute nachmittag erwähnt wurde. Wenn ich daran denke, in welcher Weise unsere eigenen Chemiker im wahren Sinne des Wortes von den fremden Unternehmungen aufgekauft worden sind, so bin ich überrascht, wenn jemand sagt, daß wir in England nicht einen ausreichenden Vorrat an chemischen Kenntnissen besäßen."

Was kann das bedeuten und welchen Zwecken dient dieser beleidigende Hinweis darauf, daß unsere Chemiker im wahren Sinne des Wortes von den fremden Unternehmungen aufgekauft worden sind? Ich bin sicher, daß keine derartige Behauptung sich auf einen

Chemiker mit akademischem Rang in England beziehen kann. Wir haben ein Recht, die öffentliche Zurückziehung dieses Ausdrucks zu fordern. „Zwei der größten Chemiker Europas" haben der Regierung — nach Herrn Runciman — zur Seite gestanden. Als er weiter in die Enge getrieben wurde, gab er an, daß der eine von ihnen Professor Green wäre. Der zweite kann nach der gegebenen Beschreibung nur Dr. A. Liebmann sein, ein naturalisierter Deutscher. Wir können nicht erwarten, daß Herr Runciman die Verdienste von Chemikern richtig beurteile — seine Schilderungen jedoch werden kaum zutreffend sein. Green ist Professor für Färberei — nicht für Chemie — am Yorkshire College zu Leeds. Vorher war er in der Clayton Aniline Co. beschäftigt und zuvor bei Brooke, Simpson & Spiller. Dr. Liebmann ist ein wohlbekannter Sachverständiger im Patentwesen, dem er seine Hauptaufmerksamkeit während seiner Laufbahn gewidmet hat. Er wird ein vorzüglicher Mann bei den Prozessen der neuen Gesellschaft sein und kann in der Interpretation von deutschen Patenten gute Dienste leisten. Wenn die Farbstoffgewinnung ernstlich aufgenommen und der Grundstein zu einer dauernden Industrie gelegt werden soll, so müssen Männer zur Leitung des Unternehmens berufen werden, die so tüchtig sind wie mein lieber alter Freund, der bereits dahingeschiedene Dr. H. Caro, der einen so großen Anteil an der Entwicklung der Badischen Anilingesellschaft genommen hat, oder wie sein hervorragender Nachfolger Professor Bernthsen oder auch Professor Duisberg, der die Bayer-Gesellschaft zu ihrer jetzigen glänzenden Stellung gebracht hat und der jetzt in der ganzen Industrie dominiert. Wir haben unter uns einen oder mehrere Männer dieser Art, die sofort zur Verfügung stehen würden, wie ich glaube. Aber scheinbar brauchen die Ratgeber der Regierung nur untergeordnete Intelligenzen und keine Führer (but apparently the advisers of the government want subordinate intellects, not leaders). Wenn wir die Sache ernst genommen hätten, und wenn wir organisiert gewesen wären, so würden wir unsere chemischen Kräfte schon vor Monaten mobil gemacht haben, um Farbstoffe herzustellen. Das Dutzend wirklich kompetenter organischer Chemiker in England würde dazu berufen worden sein, und ihre Studenten würden unter ihnen als Arbeiter eingetreten sein; es würde den Chemiestudierenden im allgemeinen weit zuträglicher sein, in dieser Weise beschäftigt zu werden, als in Laboratorien „herumzuwursteln" (to potter about) und dabei meist nutzlose Übungen akademischer Art auszuführen.

Professor Pope, Dr. Forster und ich und außerdem nicht wenige andere, die ich anführen könnte, haben nicht die geringste Aufforderung erhalten, bei der Besiegung dieser Schwierigkeiten mitzuhelfen, die Runciman als so groß schildert. Inzwischen hat sich die Lage so verschlimmert, daß es gestattet worden ist, mit dem Feinde in Farbstoffen Handel zu treiben. Anstatt derartige Schritte zu ergreifen, sollten wir alle in Sack und Asche trauern. Das würde sicherlich der Lage weit angemessener sein, die tatsächlich erniedrigend ist (which is absolutely humiliating).

Nach einem Brief Armstrongs, **„Wissenschaft und Krieg“,** an den Herausgeber der „Morning Post“, der im „Chemical Trade Journal“ vom 23. Januar 1915, S. 79, erschienen ist, hat Lord Haldane in seiner kürzlich gehaltenen Rede im House of Lords die Bemerkung gemacht, daß noch einmal so viel wissenschaftliche und organisierte Gedankenarbeit in England aufgewendet werden sollte, wie bereits jetzt geschehen ist.

Lord Sydenham aber widersprach dieser Ansicht vor ein paar Tagen, indem er folgendes sagte:

„Die kürzlich abgehaltene Debatte und der Brief des Führers der Opposition enthalten die folgenden ernsten Fragen: Unternehmen wir diesen schrecklichen Kampf mit der halben Geisteskraft, die wir zur Verfügung haben? Und wenn das so ist, erscheint es unmöglich, wenn wir unser Parteiensystem in die matten Friedenszeiten verbannen, daß die reichsten Erfahrungen, die klarsten Anschauungen und das gesündeste Urteil sich vereinigen können, um unserem Herrscher den Triumph unserer Sache zu sichern und das Fortbestehen unserer nationalen Freiheiten?“

In Beantwortung der ersten dieser Fragen können wir sagen, daß wir auf dem Gebiet der Naturwissenschaften sicherlich imstande sind, diesen Anforderungen zu genügen. Ich kehrte nach London erst vor ein paar Tagen nach einer sechsmonatlichen Abwesenheit im Osten zurück und begann sofort, mich darüber zu informieren, was bis jetzt getan worden ist und wie ich dabei helfen könne. Ich bin geradezu erschüttert, als ich fand, wie wenig unternommen worden ist, um die Kräfte der Wissenschaft gegen unseren Feind zu organisieren. Die Royal Society unternimmt nichts Wirksames, und, um persönlich zu sprechen, die Chemical Society unternimmt nichts; die Society of Chemical Industry unternimmt nichts ... solche Nachlässigkeit scheint mir in der gegenwärtigen Zeit verbrecherisch zu sein.

Als ich in Indien war, beschäftigte ich mich mit der Frage, was mit der Indigogewinnung geschehen könne, eine Frage, über die ich

einen langen Brief in der Presse im Jahre 1901 veröffentlichte. In diesem Brief erörterte ich nicht nur den Untergang des natürlichen Indigos, sondern verschiedene andere Dinge, darunter auch Explosivstoffe. Ich gebe diese Ausführungen im folgenden wörtlich wieder:

„In Deutschland würdigt der Staat den Wert der Wissenschaft vollkommen, hier in England aber nicht. Einer der ersten Assistenten von Hofmann in London war Abel, jetzt Sir Frederick Abel, der später Chemiker im Kriegsministerium wurde. In dieser Stellung wendete er sich dem Studium der Schießbaumwolle zu, da er von Hofmann die Gewohnheit und das Verständnis für wissenschaftliche Arbeit erhalten hatte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in wichtigen Monographien niedergelegt, welche der Royal Society in den Jahren 1866 und 1867 vorgelegen haben. Diese Arbeit war die Grundlage der Prozesse, die seitdem benutzt worden sind, Schießbaumwolle in großem Umfang in den Staatswerken zu Waltham Abbey herzustellen. Wenn man die enorme Wichtigkeit, welche diese Fabrikation seither erhalten hat, berücksichtigt, und zwar vor allem seit der Einführung des rauchschwachen Pulvers, so müßte man vermuten, daß unsere Regierung die Notwendigkeit erkannt haben müsse, sich die Dienste eines wissenschaftlich hervorragenden Standes zu sichern und alle Fragen, die mit Explosivstoffen in Verbindung stehen, gründlich zu studieren, um sich stets auf dem laufenden in wissenschaftlicher Hinsicht zu halten. Auf diese Weise würden sie nur dem Beispiel folgen, welches die kleineren Fabrikanten auf dem Kontinent befolgen, die bis in die geringsten Details ihre Untersuchungen erstrecken, welche in einem Zweige von nationaler Bedeutung so notwendig sind. Als eine Tatsache ist aber hervorzuheben, daß nichts Derartiges unternommen worden ist, und ich glaube, daß wir (offiziell) nur wenig mehr über die Sache wissen als zu der Zeit, wo Abel sich zurückzog. Solch eine Politik ist eine verhängnisvolle Torheit. Die Herstellung von Explosivstoffen ist jetzt ein Zweig der organischen Chemie. Das ist in keiner Weise von den Aufsichtsbehörden berücksichtigt worden. Die Chemiker in dieser Behörde, die zwar in ihrem Spezialgebiet hervorragend tüchtig sind, verstehen nichts von organischer Chemie und können ihre Geheimnisse nicht klar erkennen.

Ich glaube, Lord Haldane, ein Jurist, war der erste Vorsitzende der erwähnten Aufsichtsbehörde (Committee on ordinance). Man weiß, daß die chemische Untersuchungsarbeit, welche von diesem Komitee unternommen worden ist, einen verhängnisvollen Mißerfolg hatte. Dem-

zufolge wurde das Studium der Explosivstoffe dem Kriegsministerium, wie ich glaube, übertragen. Für alle Fälle wurde ein Chemiker dazu bestimmt, Untersuchungen anzustellen, ein Chemiker, der eine gute Kenntnis von der Herstellung von Cordit besaß. Seine Mitarbeiter aber waren in keiner Weise ausreichend oder so beschaffen, wie eine Nation wie die unsere sie für solche Zwecke haben sollte. Erst wenige Tage, bevor ich England verließ, Ende Juni 1914, schrieb ich in Beantwortung einer Anfrage Lord Haldanes, daß ich ihm einen Assistenten empfehlen sollte, der wissenschaftliche Untersuchungen zu einem Gehalt von 100 £ jährlich (2000 M.) anstellen sollte, einen heftigen Brief, in dem ich gegen eine solche Anstellung, wie sie vorgesehen war, protestierte — ich sagte, daß kein Hochschullehrer mit Selbstachtung irgend jemanden für eine solche Stellung zu so bettelhaften Bedingungen empfehlen würde.

Als ich in Indien war, hörte ich aus der Presse, daß Lord Moulton, ein Jurist, damit beschäftigt sei, unsere darniederliegende Farbstoffindustrie wieder zum Leben zu bringen. Als ich England verließ, war er damit beschäftigt, die Untersuchungen über die Tuberkulose zu organisieren, da er vorher viel Zeit damit verbracht hat, in Deutschland hierüber Informationen zu erhalten.

Jetzt bei meiner Rückkehr erfahre ich, daß Lord Moulton auch damit beschäftigt ist, die Versorgung Englands mit Explosivstoffen zu überwachen.

Man ist versucht, zu fragen: Wann wird die Jurisprudenz fortgehen und die Naturwissenschaft hereinkommen? (When will the law depart and science come in?) Deutschland legt seine wissenschaftlichen Probleme nicht in die Hände von Juristen. Sind wir in der Royal Society so lebensmatt, daß wir nicht einschreiten und unsere Körperschaft in wirkungsvoller Weise im Dienste des Staates organisieren können? Sicherlich sollten wir in einer derartigen Zeit alle unsere Zwistigkeiten beiseite legen und gemeinsam handeln.

Ich weiß nicht, wer die Mitglieder des Komitees von Lord Moulton sind, aber ich weiß, daß Männer, die in erster Reihe um Rat hätten gefragt werden sollen, nicht mit einem Wort aufgefordert worden sind.

Abgesehen von der Beratung in Kriegsangelegenheiten können wir der Regierung mit Rat zur Seite stehen bei der Wiedererrichtung von notwendigen Industrien in England. Wir können der Regierung vor allem die Sicherheit dafür geben, daß es unmöglich sein wird, die Farben- oder die Glasindustrie wieder zum Leben zu erwecken, wenn nicht ein

solcher Schutz, wie er notwendig ist, gewährt wird, um die Industrie dauernd auf einem Stand zu erhalten, um der Konkurrenz des Auslandes gewachsen zu sein. Vor ein paar Jahren würden uns die Deutschen den Krieg erklärt haben, wenn wir eine derartige Maßregel ergriffen hätten: dieses Risiko laufen wir jetzt nicht mehr.

Wir könnten auch darauf bestehen, daß die Regierung in den Händen derjenigen sein muß, die eine Ahnung davon haben, was die Wissenschaft ist und leisten kann, und daß sie eine notwendige Hilfe für den Staat darstellt. Wir können vor allem betonen, daß die Regierungsbeamten in gewisser Hinsicht dazu erzogen werden sollen, diese Dinge zu verstehen.

Meine Anregung geht dahin, daß eine allgemeine Versammlung der Royal Society damit beauftragt werden solle, sich in den Dienst des Staates zu stellen."

Raphael Meldola über „Die nationale Farbenindustrie"[1]).

Als ein Mitglied des Beratungskomitees für die Versorgung mit Chemikalien, welches im August vorigen Jahres vom Präsidenten des Board of Trade unter dem Vorsitz des Lordkanzlers eingerichtet wurde, habe ich mich bis jetzt davon zurückgehalten, an der voluminösen Korrespondenz teilzunehmen, die in den Zeitungen des ganzen Landes veröffentlicht worden ist ...

Es ist aber notwendig, darauf hinzuweisen, daß jenes Beratungskomitee nichts zu tun hat mit der Formulierung des Farbstoffplans der Regierung, obwohl viele Kreise des großen Publikums geneigt sind, uns damit in Verbindung zu bringen. Auch das Unterkomitee, welches für die Behandlung dieses speziellen Zweiges der Industrie eingerichtet wurde und das unter dem Vorsitz von Lord Moulton steht, ist in gleicher Weise dafür nicht verantwortlich ... Das Prinzip der Staatsintervention billigen wir angesichts des gegenwärtigen Notstandes. Was die fiskalische Art des Planes anbetrifft, mit Rücksicht auf die Frage, ob sein Erfolg oder Mißerfolg mit den Problemen des Freihandels oder des Schutzzolls in Verbindung gebracht wird, so habe ich damit gar nichts zu tun. Der schwache Punkt dieses Projekts lag, wie mir scheint, viel tiefer als in irgendeinem politischen Grunde und entsprang

[1]) Brief an den Herausgeber der „Times", abgedruckt im „Chemical Trade Journal" vom 23. Januar 1915, S. 79.

der Betonung jenes Prinzips, das so viele unserer Industrien in der Vergangenheit zum Erliegen gebracht hat und das auch in dem Plane wieder erschien, der den unmittelbar beteiligten Kreisen vorgelegt worden ist. Ich verweise da besonders auf die Unterordnung der Wissenschaft gegenüber dem Geschäft, und zwar in einer Industrie, in welcher die Wissenschaft die Leitung besitzen sollte. Über 30 Jahre hindurch habe ich mir Mühe gegeben, dem Verständnis des großen Publikums die Lehre nahezubringen, welche die Entwicklung der Teerfarbenindustrie in Deutschland bedingt hat. Diese Methode ist auch wiederum in diesen Spalten am 14. Januar nachdrücklich hervorgehoben worden, wobei unter Zitierung von Professor Grossmann aus Berlin ganz richtig gesagt wird, daß es viele Jahre erfordern würde, bevor wir die englische chemische Industrie zu einer solchen Höhe entwickeln könnten, daß sie imstande sei, allen Bedürfnissen Englands zu genügen. Sie sollten nur daran denken, wie Deutschland viele Jahre und gewaltige Kapitalmengen aufgewendet habe, um wissenschaftliche Arbeit zu leisten, bevor es deren Ergebnisse sich hätte zunutze machen können.

Dies ist der Geist, der hier ignoriert worden ist, und der zu der Entwicklung der großen Industrie unserer Konkurrenten geführt hat. Jetzt aber, wo eine günstige Gelegenheit vorliegt, ist zu hoffen, daß dieser verhängnisvolle Irrtum nicht verewigt werden wird. Sollte das aber der Fall sein, so müssen alle derartigen Projekte notwendigerweise scheitern (all such schemes are foredoomed to failure . . .). Ohne in irgendeiner Weise die Notwendigkeit des Geschäftselements herabzusetzen, müssen wir doch diese wissenschaftliche Kontrolle als von der größten Bedeutung für die Industrien Englands bezeichnen.

XV.

Ueber die Grundlagen und die Behauptung der britischen chemischen Industrie.

Von

Sir William Ramsay und Sir Henry Roscoe.

(Aus der Zeitschrift „The Chemical Trade Journal“ vom 13. März 1915, S. 237.)

Sir William Ramsay fragt in einem Briefe, der am 10. März in der „Times“ erschienen ist: „Ist es bereits zu spät, das Projekt der British Dyes Ltd. zu verbessern? Es muß notwendigerweise aus wenigstens zwei Gründen scheitern; der erste Grund besteht darin, daß das Unternehmen nicht unter der Leitung von Chemikern steht[1]). Wissenschaftliche Chemiker müssen aber einen bedeutenden Anteil an der Leitung besitzen. Dies erweist auch die Erfahrung in der Vergangenheit als unbedingt notwendig. Hierfür bieten sich folgende Beispiele: Charles Tennant, ein tüchtiger Chemiker, gründete die Chlorkalkindustrie zu St. Rollox, Glasgow, im Jahre 1788. Dieser chemische Industriezweig ist stets in den Händen von Chemikern gewesen. In Lancashire führte im Jahre 1836 William Gossage große Ersparnise und Verbesserungen in dem Prozeß durch, Ätznatron aus Salz darzustellen. Seine Anlagen bilden nach Vereinigung mit anderen bestehenden Fabriken jetzt die United Alcali Co. Alle diese Anlagen standen unter der Leitung oder gehörten erfahrenen Chemikern; unter diesen seien besonders erwähnt: Muspratt, Hargreaves, Gamble und Worsley. Die Castner-Kellner Co. hat in ihrer Leitung Sir Henry Roscoe und Dr. Beilby, beides hervorragende Chemiker und beides Mitglieder der Royal Society.

Der Ammoniaksodaprozeß, der zuerst von Dyer und Hemming patentiert worden war, wurde mit Erfolg in die Technik eingeführt und durchgebildet durch den verstorbenen Dr. Ludwig Mond, der ein wissenschaftlicher Chemiker von hohem Range war. Die Paraffin-

[1]) Vgl. die vorstehenden Briefe von Armstrong und Meldola, sowie auch den Vortrag von Prof. Meldola „Die Berufschemiker und der Krieg“, S. 257.

industrie geht zurück auf den verstorbenen James Young, der ehemals Assistent von Prof. Thomas Graham war. Er war ein tüchtiger Chemiker und hatte die vollkommene Oberleitung über die Fabrik. Die Namen von Perkin und Spiller sind verknüpft mit den ersten Taten der synthetischen Farbenindustrie. Beide Männer waren Schüler von Hofmann am Royal College of Chemistry. Ersterer zog sich, nachdem er mit seinem Geschäft ein bedeutendes Vermögen erworben hatte, ins Privatleben zurück und widmete sich der Erforschung der reinen Wissenschaft. Der letztere war lange Zeit Teilhaber in der Firma Brook, Simpson und Spiller. Die Firma Spencer, Chapman und Messel, welche lange Zeit hindurch Schwefelsäure nach dem Kontaktprozeß hergestellt hat, verdankt ihre Entstehung und ihre Erfolge Dr. Messel, einem Mitglied der Royal Society. Die Chiningewinnung liegt in den Händen von David Howard, dessen chemische Fähigkeiten wohlbekannt sind. Die Namen eines Lawes und Gilbert sind berühmt wegen der großen Verdienste, die sie sich in Verbindung mit der Versuchsstation zu Rothamstead erworben haben. Sir John Lawes war einer der ersten, wenn nicht der erste, der künstliche Düngemittel einführte und lange Zeit hindurch auch seine Fabriken leitete, die noch jetzt bestehen.

Wendet man sich zur Metallurgie, so stehen die Namen von Lawthian Bell und Bessemer in erster Reihe. Beide Männer waren in erster Linie wissenschaftliche Chemiker und erst in zweiter Reihe erfolgreiche Fabrikanten. Sie leiteten auch beide ihre Fabrikanlagen selbst. Diese Liste kann noch ins Unendliche verlängert werden; daß die Deutschen mit Erfolg die britischen Vorbilder nachgeahmt haben (copied), wird bewiesen durch die Namen von Caro, v. Martius[1]), Brunck und Bernthsen, die alle Direktoren der Badischen Anilin- und Sodafabrik waren. Dasselbe gilt von der Fabrik von Bayer, wo der leitende Geist Duisberg ist, und von hundert anderen.

Kurz gesagt, es würde schwer sein, eine erfolgreiche chemische Industrie zu entdecken, welche nicht ihren Ursprung auf die Arbeit eines Chemikers zurückführen könnte und welche nicht von Chemikern ständig kontrolliert würde. Wenn ‚British Dyes Ltd.' dieses Beispiel nicht nachahmt, so besteht nur eine geringe Hoffnung für seinen Bestand (unless British Dyes Ltd. copies this precedent, there is little hope for it).

Der zweite Grund für die Aussichtslosigkeit des neuen Unternehmens besteht darin, daß keinerlei Schutz gegenüber fremder Kon-

[1]) v. Martius war nicht Leiter der Badischen Anilin- und Sodafabrik, sondern Leiter der A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin-Treptow.

kurrenz die Situation retten dürfte. Die einzige Maßregel wäre die vollkommene Ausschließung der deutschen Farben (the only measure is the total exclusion of German dyes). Selbst jetzt sind wir noch blind gegenüber den deutschen Methoden im Handelsverkehr. Die deutschen Fabrikanten, welche durch den deutschen Staat gestützt werden (wenn am Ende des Krieges noch ein deutscher Staat besteht), werden unsere Farbstoffabrikanten unterbietend sich den ganzen Markt sichern und so ein Monopol errichten. So ist ihre Politik in der Vergangenheit gewesen, und so wird ihre Politik in der Zukunft sein. Seien wir rechtzeitig gewarnt. Es gibt vielerlei chemische Talente in England auf wissenschaftlichem und technischem Gebiet. Jeder Chemiker ist bestrebt, seinem Lande zu dienen. Was erforderlich ist, ist die Einberufung eines Beirats von Chemikern und ihre Mitwirkung bei der Untersuchung mit Rat und Tat. Auch sollte angekündigt werden, daß man beabsichtigt, die Einfuhr von allen deutschen Farbstoffen absolut auszuschließen; dann wird das Kapital der neuen Industrie zuströmen.

Jede andere Politik ist kurzsichtig. Die deutsche Industrie arbeitet wie ein riesenhafter Trust, der von der ganzen Macht des deutschen Staates gestützt wird. Die Franzosen und die Russen erwägen ernsthaft diese Ausschlußpolitik, und wenn England noch weiter die Einfuhr gestattet, so wird dadurch die Grundlage für die dumping-Politik der deutschen chemischen Industrie geschaffen sein, bis wir nach Erwürgung jeglicher Konkurrenz für alle eingeführten Chemikalien ungeheuerliche Summen zu bezahlen haben werden."

In derselben Nummer der „Times" hebt Sir Henry Roscoe hervor, „daß Neuheiten sich in allen Industrien am besten bezahlt machen, aber nirgends sei die Sachlage so klar wie in denjenigen Industrien, die der Mode unterworfen wären. Nicht die Gewinnung der bekannten Farbstoffe Indigo, Alizarin oder Methylenblau könne der neuen englischen Farbstoffgesellschaft finanzielle Erfolge von Bedeutung verschaffen. Die Gewinnung dieser Fabrikate — welche, wie alle komplizierten chemischen Prozesse, sowohl Kenntnis wie große Sorgfalt erfordert — ist ziemlich gut bekannt. Diese Methoden sind das Gesamtgut aller Chemiker, und die Preise dieser Waren sind daher mehr oder weniger feststehend. Nur etwas Neues macht ein Unternehmen wirklich erfolgreich. Jedermann gibt zu, daß derartiges nur von wissenschaft-

lichen Chemikern durchgeführt werden könne, und doch sollen die wissenschaftlichen Chemiker, soweit bis jetzt bekannt, in der Geschäftsleitung der neuen Farbenindustrie nichts zu sagen haben, sie sollen vielmehr nur als Sachverständige berufen werden, wenn sie nach der Ansicht der höheren Geschäftsleiter dabei helfen können, irgendeine Schwierigkeit zu beseitigen. Die Deutschen arbeiteten mit Vertrauen zu dem wissenschaftlichen Chemiker von Anfang an und gaben ihm auch Sitz und Stimme in der Leitung. Sie zögerten nicht, Leute mit großen Gehältern zu bezahlen, um Versuche zu machen, neue und schöne Farben herzustellen. Neunundneunzig Versuche mögen keinen Erfolg haben, aber der hundertste Versuch belohnt für die Mühen und bezahlt auch die Auslagen für das Gehalt überreichlich.

In der Farbenindustrie ist es also der wissenschaftlich arbeitende Chemiker und er allein, der das Unternehmen hochbringen kann, denn er allein kann neue Kräfte zur Entwicklung bringen. Das Kapital kann dies nicht, und reine Geschäftsgewandtheit kann es auch nicht; aber das Verständnis, die Phantasie und Erfindungsgabe, die Geschicklichkeit und die Kenntnisse des wissenschaftlich arbeitenden Chemikers können es zuwege bringen. Wir haben das Geld erworben, und wir haben die geeigneten Männer; aber diese müssen auf ihren richtigen Platz gestellt werden, um ihre Arbeit in wirksamer Weise leisten zu können. Dem großen Publikum ist die Arbeit eines Farbenchemikers ein Buch mit sieben Siegeln. Seine Kenntnis der komplizierten Konstitution der Farbstoffe ist in jeder Hinsicht erschöpfend und genau. Er kann mit ihnen nach Gutdünken verfahren, und er kann die Stellung der einzelnen Bestandteile in seinem geistigen Auge so klar sehen wie die Muster in einem Kaleidoskop. Aber noch mehr: er kann auch diese Stellung nach Gefallen verändern, er kann etwas hinzufügen oder fortnehmen und kann so eine neue Verbindung mit neuen Eigenschaften herstellen. Darin besteht die wissenschaftliche Forschung in der Farbenindustrie. Der Chemiker kann fünf- oder sechsmal daran scheitern, eine neue und wertvolle Farbe herzustellen, aber das siebente Mal erringt er den Erfolg, der auch finanzielle Bedeutung besitzt."

Vergleicht man die Äußerungen von Sir William Ramsay und Sir Henry Roscoe, die auch im „Chemical Trade Journal" einander unmittelbar folgen, so ergibt sich wohl mit aller Deutlichkeit, welchem von beiden Forschern die englische chemische Industrie zu folgen alle Ursache hat. Wir können ihr das aber getrost selbst überlassen.

XVI.

Die chemische Industrie Deutschlands.

Von

Percy F. Frankland.

(Vortrag, gehalten in der Universität Birmingham am 4. März 1915 und wörtlich wiedergegeben im „Journal of the Society of Chemical Industry“ vom 15. April 1915, S. 307—316.)

Professor Percy F. Frankland hat in seinem Vortrag über „Die deutsche chemische Industrie“ zu Birmingham vor allem deutsche Quellen benutzt und aus den Schriften von Lepsius: „Deutschlands chemische Industrie 1888—1913“ und Duisberg: „Wissenschaft und Technik 1911“, wie er auch ausdrücklich hervorhebt, geschöpft. Für deutsche Leser erscheint daher eine ausführliche Wiedergabe seines Vortrags nicht notwendig, dagegen dürften die Schlußfolgerungen, welche Frankland aus seiner Schilderung der deutschen Verhältnisse für England gezogen hat, auch in Deutschland ihres objektiven Charakters wegen Interesse erregen. Diese Schlußfolgerungen sind daher im folgenden wörtlich wiedergegeben.

„Die Tatsachen, welche ich vorgebracht habe, sprechen für sich selbst und zeigen in einer höchst überzeugenden Art den stupenden Fortschritt, der in den chemischen Industriezweigen Deutschlands während der letzten 40 Jahre gemacht worden ist. Es ist ganz sicher, daß England, welches einst in der chemischen Industrie an erster Stelle stand, nicht im gleichen Maße fortgeschritten ist und gegenwärtig vielerlei Unbequemlichkeiten dadurch erleidet, daß es so weitgehend auf deutsche Chemikalien verschiedener Art angewiesen ist. Die systematische Vernachlässigung der chemischen Wissenschaft und das Versagen der Industriellen in der Ausnutzung der Dienste wissenschaftlich durchgebildeter Chemiker konnte nur zu dem Ergebnis führen, daß alle die Industrien, welche sich auf eine tiefe Kenntnis der Chemie gründen, allmählich aus England verschwinden mußten, um in die Hände derjenigen überzugehen, die darauf gerüstet waren, nicht nur neue chemische Entdeckungen in der Industrie anzuwenden, sondern auch die verschiedenartigsten che-

mischen Forschungen zu fördern in der Hoffnung, später oder früher Entdeckungen zu machen, welche sich für die Unternehmungen wirtschaftlich nutzbringend erweisen werden. England erntet jetzt jene Erniedrigung, die es selbst trotz der Warnungen, die von den Chemikern während einer ganzen Generation ‚bis zum Erbrechen' wiederholt worden sind, gesät hat. Das Unheil, welches durch diese Vernachlässigung der Chemie seitens des Praktikers in England hervorgerufen worden ist, ist so unmerklich erfolgt, daß es großenteils dem gebildeten Durchschnittspublikum und den regierenden Klassen verborgen geblieben ist. Während der letzten 40 Jahre hat England Reichtümer in einer niemals früher erhörten Weise aufgehäuft, so daß der Verlust oder der Rückgang einiger Industrien für die politischen Beobachter als etwas ziemlich Unwichtiges erschien, die nur einen breiten und oberflächlichen Überblick über die nationalen Hilfskräfte zu nehmen pflegen.

Unsere ganze Entwicklung während des vergangenen halben Jahrhunderts hat stets auf der Annahme beruht, daß England niemals mehr in einen europäischen Krieg verwickelt werden würde, wo doch noch vor kurzer Zeit die neue Demokratie sich in eitler Weise gerühmt hat, daß sie imstande sei, einen solchen Krieg durch einen Generalstreik zu verhindern. Das Jahr 1914 hat gesehen, wie manche Träume von Toren verflogen sind, und hat allen diesen eitlen Einbildungen den Gnadenstoß gegeben mit dem Ergebnis, daß wir unsere große Textilindustrie in ernster Gefahr finden, weil man es zugelassen hat, daß die weit kleinere Farbstoffindustrie in die Hände unserer verständigen und arbeitsameren Feinde übergegangen ist. Dieselbe Gleichgültigkeit und der Mangel an Voraussicht hat auch dazu geführt, daß wir in England in bezug auf einige der wichtigsten Stoffe, welche die Sprengstoffindustrie braucht, vor allem Trinitrotoluol, und in bezug auf viele der am meisten geschätzten pharmazeutischen Produkte, welche die englische Armee, die Marine und die Zivilbevölkerung notwendig hat, vollständig von Deutschland abhängig sind.

Der vollkommene Zusammenbruch in unserer Versorgung mit den sogenannten „feinen Chemikalien", der unmittelbar als eine Folgeerscheinung der Nichtachtung zu bezeichnen ist, welche die unablässigen Warnrufe der englischen Chemiker gefunden haben, hat die heutige Regierung dazu geführt, selbständig vorzugehen und den Versuch zu machen, jenen unerträglichen Zustand abzustellen, der sich in Verbindung mit der Farbstoffversorgung herausgebildet hat.

Wir hoffen zuversichtlich, daß die Bemühungen, eine Teerfarben-

industrie in England in möglichst großem Umfange zu errichten, von Erfolg gekrönt sein werde. Wie auch immer der schließlich angenommene Farbstoffplan sein mag, so möchte ich doch vor allem unterstreichen, daß er auf ein klares Verständnis der folgenden Überlegungen begründet sein muß:

1. Die Versorgung mit notwendigen Chemikalien während der Dauer des Krieges ist eine Frage für sich, und ebenso stellt die Herstellung dieser Chemikalien nach der Einstellung der Feindseligkeiten ein weiteres davon getrenntes Problem in wirtschaftlicher Hinsicht dar.

2. Es scheint mir, daß man zur Versorgung des Landes während des Krieges unter allen Umständen möglichst weitgehend diejenigen Firmen unterstützen müsse, welche bereits derartige Chemikalien und ähnliche Produkte herstellen, damit sie imstande seien, ihre Ware in einem größeren Umfange herzustellen und auch gewillt, die Herstellung anderer Präparate, welche dringend gebraucht werden, aufzunehmen. Das unmittelbare Problem wird auch dadurch sehr erleichtert werden, daß man sich die Vorräte und Versorgungsmöglichkeiten aus neutralen Ländern zunutze macht und besonders aus der Schweiz bezieht, die das einzige Land ist, abgesehen von Deutschland, in dem die Herstellung von Farbstoffen und ähnlichen Chemikalien kräftig betrieben worden ist. Als eine Tatsache erwähnte Herr Runciman im Parlament vor kurzer Zeit, daß die Regierung Erlaubnis gegeben habe, mit dem Feinde in bezug auf Farbstoffe in Handelsverkehr zu treten!

3. Was die Aussichten der englischen Industrie nach dem Kriege anbetrifft, so bedarf sie der sorgfältigsten Pflege (nursing). Ich brauche diesen Ausdruck besonders, um einen anderen zu vermeiden, der wohl bekannter und der manchem Politiker so sympathisch ist, wie er von andern gehaßt wird. Die Industrie wird weit längere Zeit hindurch dieser sorgsamen Pflege bedürfen, als man bis jetzt hervorgehoben hat. In dieser Verbindung möchte ich besonders betonen, daß die Summe von 10 000 £ pro Jahr auf 10 Jahre hinaus, die vorgeschlagen worden ist, um wissenschaftliche Untersuchungen dauernd zu gewährleisten, vollkommen unzureichend erscheint.

4. Wenn die Industrie gedeihen soll, so wird man nicht nur bereits bekannte Produkte herstellen müssen, sondern dauernd neue Stoffe eigener Erfindung einführen und auch darauf bedacht sein müssen, auf immer ökonomischere Weise eine große Zahl von Hilfsprodukten herzustellen, welche in den verschiedenen chemischen Prozessen erforderlich sind. Es ist auch wesentlich, daß das Unternehmen sich ausbreitet und die Herstellung von anderen Stoffen übernimmt, die unter Umständen in Form von Nebenprodukten eine lohnende Verwendung finden können.

5. Die Konkurrenz, welche die Industrie von Deutschland zu leiden haben wird, ist wahrscheinlich viel ernster, als man im allgemeinen annimmt, weil man daran denken muß, daß England nur ein Fünftel des deutschen Farbstoffexports aufnimmt, so daß es verhältnismäßig leicht für die deutschen Firmen sein würde, die Preise der nach England verschickten Waren zu reduzieren. Man hat das bereits in Amerika getan, als dort Versuche unternommen worden sind, eine Anilinindustrie zu begründen. Diese Tatsache ist besonders bemerkenswert und läßt gleichzeitig die Aussichten des Farbstoffprojekts ungünstig erscheinen, denn nur auf deutschem Boden ist die Teerfarbenindustrie zu einer besonderen Blüte gelangt, und auch Länder mit Zollsystemen, die gänzlich von unseren eigenen Verhältnissen abweichen, sind nicht erfolgreicher in dieser Richtung gewesen als wir selbst.

6. Es wird sicherlich notwendig sein, daß chemische Beratungen und chemische Kenntnisse in Zukunft höher bezahlt werden müssen, als es früher der Fall gewesen, denn sonst wird es an fähigen und besonders geeigneten Männern fehlen. Der Zustrom von intelligenten Menschen in einen Beruf wird bestimmt durch die Bezahlung, welche dieser Beruf ihnen anbieten kann, und zwar in Form von Geld und von sozialer Stellung. Man denke an den großen Zustrom fähiger Männer zur englischen Advokatur. Wenn ein großer Zustrom hoher Intelligenz in den chemischen Beruf eintreten soll, so wird es notwendig sein, daß ganz andere Gehälter bezahlt werden, als jetzt angeboten werden. Denn das Studium der Chemie in England zieht zurzeit nur diejenigen an, welche ein unüberwindliches Interesse für die Wissenschaft haben oder zu haben glauben, für eine Wissenschaft, der sie sich gegen den Rat ihrer Freunde widmen und trotz aller Warnrufe der chemischen Professoren, welche ihre Ausbildung leiten. Ohne materiellen Hintergrund möchte ich hier aussprechen und glaube nicht befürchten zu müssen, auf Widerspruch zu stoßen, daß mehr originelle Untersuchungen in England durch die Chemiker als durch irgendwelche anderen Vertreter der englischen Naturwissenschaft ausgeführt werden. Diese Tatsache schreibe ich dem Umstande zu, daß ein erheblicher Teil der englischen Chemiker entweder auf den deutschen Universitäten gewesen ist oder zu den Schülern derjenigen gehört, welche in diesen Zentren der wissenschaftlichen Forschung gewesen sind. Niemand

unter uns ist, dessen bin ich sicher, selbst während dieser unglückseligen Krise geneigt, die Gastfreundschaft und die geistige Anregung zu vergessen, welche wir auf den Hochschulen des Feindes erhalten haben.

7. Wenn das vorgeschlagene Unternehmen in der Farbstoffindustrie einen Erfolg haben sollte, so müssen wirkliche Chemiker in der Leitung sein, und sie müssen auch die Möglichkeit haben, ihre Ansichten durchzusetzen. Viele Männer der Wissenschaft sind auch vorzügliche Kaufleute. Was lehrt denn die Erfahrung bei manchen chemischen Industriezweigen, welche wir glücklicherweise noch unter uns haben? Was verdankt nicht die Firma Brunner, Mond & Co. z. B. dem verstorbenen Dr. Ludwig Mond, der Mitglied der Royal Society war?

8. Wenn man den Versuch macht, eine wirtschaftlich erfolgreiche Teerfarbengesellschaft im großen Maßstabe zu errichten, so bitte ich zu bedenken, daß die Regierung eine Aufgabe unternommen hat, die mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen haben wird, die ganz anderer Natur sind als diejenigen, welche sonst gesetzgeberischen Maßnahmen gegenüberstehen, wie etwa die Gewährung von Tagegeldern an die Mitglieder des Parlaments, das Altersversicherungsgesetz und die Einrichtung der Zwangsversicherung. Das sind Fragen, in welchen wir den Vorschriften der Regierung ohne weiteres gehorchen müssen. Aber der wirtschaftliche Erfolg einer Industrie, die auf dauernden wissenschaftlichen Forschungen beruht, hängt von Faktoren ab, die von ganz anderer Beschaffenheit und die so abweichend von der Regel sind, daß sie auch nicht durch eine Majorität des Unterhauses erzwungen werden können.

9. Wenn die chemische Industrie in England wieder hergestellt werden soll, so muß eine vollkommene Änderung in der Gesinnung der Gesamtheit gegenüber der Naturwissenschaft im allgemeinen und gegenüber der chemischen Wissenschaft im besonderen vor allem auch unter den einflußreichen Klassen der Bevölkerung eintreten, und dieser Wandel wird sicherlich nicht dadurch herbeigeführt werden, daß man dem Rezept des ‚business as usual' folgt, sondern dadurch, daß man eine Politik einschlägt, welche im geraden Gegensatze zu dieser vulgären und unangebrachten Redensart steht."

XVII.

Die Stellung der organisch-chemischen Industrie.

Von

William Henry Perkin.

(Vortrag bei Übergabe des Präsidiums der Chemical Society auf der Hauptversammlung am 25. März 1915. Abgedruckt im Journal of the Chemical Society, Bd. 107 [1915], S. 557—578.)

Die Frage, welche ich in meinem Vortrag behandeln will, erscheint nicht nur für diese Gesellschaft, sondern auch für das ganze Land von höchster Bedeutung, weil sie in direkter Beziehung zu der günstigen Entwicklung so vieler unserer größten und erfolgreichsten Industrien steht. Es ist ein Gegenstand, der in den wissenschaftlichen Gesellschaften, in den wissenschaftlichen Zeitschriften und besonders auch in den Zeitungen von Chemikern, Fabrikanten, Politikern und dem großen Publikum bis zum Überdruß behandelt worden ist. In seinem bemerkenswerten Vortrag vor dieser Gesellschaft im Jahre 1907 „über die Stellung und die Aussichten chemischer Forschungen in England" hatte der damalige Präsident Professor Meldola viel über die Bedeutung der Forschung (research) in der Industrie zu sagen, und im Jahre 1909 behandelte er besonders ausführlich die Frage der Bedeutung von Unterricht und Forschung in der angewandten Chemie, und zwar ebenfalls vor dieser Gesellschaft. Es würde deshalb kaum notwendig erscheinen, daß ich wiederum diese Fragen ihrer Beachtung empfehlen sollte. Aber ich brauche mich trotzdem nicht besonders deshalb zu entschuldigen, weil ich der Ansicht bin, daß eine zusammenfassende Übersicht über die Stellung der organisch-chemischen Industrie in möglichst wenig Worten keineswegs unangebracht erscheint, vielmehr sehr nützlich sein kann, da es meiner Ansicht nach trotz der reichhaltigen Literatur über diesen Gegenstand immer noch nicht an Leuten fehlt, welche die Ursachen des Rückganges der chemischen Industrie in England nur in unvollkommener Weise verstanden haben.

Der Ernst der gegenwärtigen Lage läßt sich leicht daran ermessen,

wenn man sich vergegenwärtigt, daß der Wert der Farbstoffmaterialien, welche in England verbraucht werden, mindestens 40 Mill. M. pro Jahr beträgt, und daß mehr als 90 % der Einfuhr aus Deutschland stammt und ferner, wenn man sich daran erinnert, daß diese Farbstoffe für die Textilindustrie unentbehrlich sind, deren Produktion sich auf mindestens 4 Milliarden M. im Jahre beläuft. Die Textilindustrie Englands beschäftigt überdies mehr als $1^1/_2$ Mill. Arbeiter, und man erkennt an diesen Zahlen leicht, in wie bedrohlicher Weise diese großen Industrien unter der Herrschaft der Deutschen stehen. Es gibt natürlich noch viele andere Industriezweige, welche Farbmaterialien als notwendige Rohstoffe verbrauchen, vor allem gehören hierzu die Tapetenindustrie, die Druckerei und die Herstellung von Anstrichfarben, die ebenfalls in den letzten Jahren ihre Rohmaterialien hauptsächlich aus Deutschland bezogen haben. Ferner werden enorme Mengen organischer Chemikalien für photographische Zwecke, wie z. B. Pyrogallussäure, Hydrochinon, Metol und viele andere Entwickler, sowie die natürlichen und künstlichen Produkte, welche die Industrie der Riechstoffe in gewaltigen Mengen verbrauchen, synthetische und andere pharmazeutische Produkte, welche vielfach die medizinische Wissenschaft völlig umgestaltet haben und auch viele der wichtigeren Desinfektionsmittel fast ausschließlich in Deutschland hergestellt. Man kann dieser Liste noch den bedeutungsvollen Handel mit chemischen Präparaten hinzufügen, worin England vollständig überflügelt worden ist, da es ja in England keine Firmen gibt, welche mit Kahlbaum, Merck, Schering, de Haën u. a. in bezug auf die Reinheit dieser Produkte in Wettbewerb treten können, und es ist daher lange Zeit hindurch üblich gewesen, fast alle wertvolleren organischen Präparate aus Deutschland zu beziehen. Es kann geradezu gesagt werden, daß Deutschland keinen bedeutenden Konkurrenten auf dem ganzen Gebiete der organisch-chemischen Industrie besitzt. Daß die Engländer es zugelassen haben, daß ein so bedeutender Handel fast vollständig in die Hände einer fremden Nation gefallen ist, scheint unglaublich. Demzufolge müssen wir nun die bedenkliche Situation der Gegenwart ins Auge fassen, wo nach Unterbindung der fremden Einfuhr die Vorräte sehr schnell aufgebraucht werden und die Preise derartig steigen, daß der Fortschritt mehrerer englischer Industrien stark gehemmt wird. Der Indigo, vielleicht der wichtigste aller Farbstoffe, wird nur von deutschen Farbwerken künstlich hergestellt, und die Vorräte an Indigo in England waren vor wenigen Wochen so unbedeutend, daß der Preis zehnmal so hoch war wie vor dem Kriege; das gleiche hat sich in anderen Fällen ereignet, und viele Farbstoffe sind auch nicht

zu den höchsten Preisen erhältlich. Wir müssen daher in Zukunft darauf sehen, daß unsere Textilindustrie und so viele andere ähnliche Industriezweige nicht wieder in dieser Weise unter die Gewalt einer fremden Nation geraten und Gefahr laufen, ihre Betriebe stillegen zu müssen.

Wie können wir nun die Tatsache erklären, daß wir nichts dagegen getan haben, daß einige unserer wichtigsten Industrien in eine solche kritische Lage geraten konnten und was sollen wir vorschlagen, um den Mißständen der Gegenwart abzuhelfen und Ähnliches in Zukunft zu verhüten? Niemand unter uns zweifelt nur eine Minute, daß die glänzende Gelegenheit, eine große nationale Industrie infolge der Entdeckung der Anilinfarben zu schaffen, verabsäumt worden ist. Verschiedene Gründe sind vorgebracht worden, um den Verlust der Farbenindustrie nach jener ersten Periode des Aufstiegs zu erklären. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß zahlreiche und verschiedene Ursachen dazu beigetragen haben. Eine der Hauptursachen war, daß wir als Nation und die englischen Fabrikanten im besonderen es nicht verstanden haben, wie außerordentlich kompliziert die wissenschaftliche Grundlage der organisch-chemischen Industrie ist, und daß man den Schluß gezogen hat, daß diese Industrie etwa in derselben Weise betrieben werden könne, wie die Herstellung von Schwefelsäure, Ätznatron und andere Produkte der chemischen Großindustrie. Der Fabrikant ist niemals gewillt gewesen, anzuerkennen, daß die Vernachlässigung der Wissenschaft in seiner Unternehmung die wahre Ursache gewesen ist, daß man nicht imstande war, die Farbenindustrie in England dauernd erfolgreich zu pflegen. Man hat daher alle möglichen anderen Gründe vorgebracht, um den Mißerfolg der Industrie zu erklären.

So hat man zu wiederholten Malen betont, daß die englischen Patentgesetze die Hauptschuld trügen, und daß diese Patentgesetze derartig wären, daß ein englisches Patent überhaupt keinen Schutz biete, und daß, sobald irgend etwas Neues in England entdeckt worden sei, die Deutschen sich sofort ans Werk machten, um die Fabrikation aufzunehmen.

Selbst wenn das wahr wäre, und es mag wohl auch etwas Wahres daran sein, so erklärt das noch nicht, weshalb die Deutschen imstande waren, Rohmaterial aus England zu beziehen, es nach Deutschland zu bringen, dann die hergestellten Farbstoffe wieder nach England zu senden und zu gleicher Zeit beträchtliche Gewinne aus dieser Umwand-

lung zu ziehen. Ferner hat man vor allem hervorgehoben, daß die Schwierigkeiten im Gebrauch von reinem Alkohol, welche am Ende des vorigen Jahrhunderts bestanden, an dem Rückgang der Teerfarbenindustrie in England viel schuld gehabt haben. Möglicherweise haben gewisse Unzuträglichkeiten in einzelnen Fällen bestanden, aber nach einer Untersuchung des englischen Handelsministeriums im Jahre 1905, bei welcher eine große Zahl von Sachverständigen in England und in Deutschland über diese Frage ihre Meinung äußerten, und über die ein besonderer Bericht „Industrieller Alkohol" erschienen ist, ergab sich schließlich als eine unzweifelhafte Tatsache, daß die Behauptung, die Teerfarbenindustrie Englands sei wegen der Schwierigkeiten im Gebrauch von reinem Alkohol in ihrer Bedeutung so stark gesunken, keinerlei sichere Grundlage besitze. In den letzten Jahren sind auch die Beschränkungen im Gebrauch von steuerfreiem Alkohol derart erleichtert worden und es können so zahlreiche Vergällungsmittel benutzt werden, daß wahrscheinlich gegenwärtig der Industrielle in England weniger Schwierigkeiten auf diesem Gebiete zu überwinden hat als in Deutschland.

Es liegt auf der Hand, daß andere Gründe als die eben erwähnten gefunden werden müssen, um den allmählichen Übergang der Teerfarbenindustrie nach Deutschland zu erklären. Der Rückgang dieser Industrie und der allmähliche Übergang der Vorherrschaft auf Deutschland kann etwa während der Zeit von 1870 bis 1875 angenommen werden. Im Jahre 1874 wurde die Fabrik von Perkin & Söhne zu Greenford Green an die Firma Brooke, Simpson and Spiller verkauft, und diese Fabrik war damals ein außerordentlich erfolgreiches Unternehmen, welches den zu jener Zeit in Deutschland bestehenden Fabriken weit überlegen war.

Ein Grund für den Verkauf dieser Werke war die natürliche Abneigung meines Vaters gegen die industrielle Tätigkeit und sein Wunsch, sich gänzlich der reinen Chemie zu widmen. Außerdem kamen jedoch noch gewichtigere Überlegungen hinzu, welche ihn hauptsächlich dazu bestimmten, seine Fabrik aufzugeben.

Man war sich darüber klar — und die folgende Geschichte der Teerfarbenindustrie hat gezeigt, daß die Anschauung voll berechtigt war — daß derartige Fabriken nur dann der aufkommenden Industrie in Deutschland erfolgreiche Konkurrenz machen könnten, falls eine Zahl von erstklassigen Chemikern zur Verfügung stände, die damit beschäftigt werden konnten, die bekannten Verfahren weiter zu entwickeln und vor allem

sich der noch wichtigeren Arbeit, neue Entdeckungen zu machen, hingeben konnten. Ich erinnere mich noch ganz gut, daß man auf vielen englischen Universitäten nachfragte, in der Hoffnung, junge Chemiker, welche in den Methoden der organischen Chemie eingearbeitet waren, zu finden, jedoch vergeblich. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Farbstoffabrikanten während der kritischen Jahre von 1870—1880 infolge der Vernachlässigung der organischen Chemie auf den englischen Universitäten sich in einer sehr schwierigen und praktisch unmöglichen Stellung befanden. Zu dieser Zeit wurde die organische Chemie von den älteren Universitäten nicht anerkannt und die jüngeren Universitäten, welche so viel für den Fortschritt der Wissenschaft geleistet haben, waren noch nicht ins Leben getreten. Es ist sicherlich bemerkenswert, daß das Studium der organischen Chemie nicht nur zu jener Zeit von den englischen Universitäten praktisch unbeachtet geblieben ist, sondern daß es selbst jetzt noch nicht in derselben Weise zur Entwicklung gelangt ist wie auf fast jeder Universität und technischen Hochschule in Deutschland.

Dies scheint mir um so bemerkenswerter, wenn man sich vorstellt, daß alle Probleme des Lebens im Pflanzen- und Tierreich vor allem Probleme darstellen, welche mit der organischen Chemie aufs engste zusammenhängen, und es ist daher klar, daß nur geringe Fortschritte in der Lösung derartiger Fragen gemacht werden können, bis man die Prozesse der organischen Chemie in ihrer vollen Bedeutung versteht. Ganz abgesehen von ihrer industriellen Bedeutung muß daher die organische Chemie vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus stets als ein Zweig der Naturwissenschaft betrachtet werden, der das höchste Interesse verdient.

Wenn man die Arbeit der englischen Universitäten betrachtet, so erkennt man sofort, daß viele dieser berühmten Bildungsstätten, und besonders die Universitäten Oxford und Cambridge, sowie die schottischen Universitäten praktisch nichts zu der Entwicklung der organischen Chemie in den letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts beitrugen, und die Ausbeute an wissenschaftlicher Forschung ist auch jetzt noch weit geringer, als sie sein sollte. Es ist schwer zu verstehen, weshalb die englischen Universitäten sich so hartnäckig diesem Fortschritt verschließen und so oft keinen Maßstab für die Wichtigkeit der Führung in neu eröffneten Gebieten besitzen sollten, von denen so vielfach die Wohlfahrt des ganzen Landes abhängt. Wie

ganz verschieden ist aber das Bild, welches die Haltung der deutschen Universitäten gegenüber der organischen Chemie in jener erwähnten kritischen Periode zeigt.

Sobald die Bedeutung der organischen Chemie deutlich wurde, widmeten sich große Lehrer wie Liebig und Wöhler, Kekulé und Baeyer dieser Aufgabe und gründeten Schulen, die sich vor allem mit organisch-chemischen Fragen beschäftigten; diese Chemiker und ihre Schüler begannen dann jene wunderbaren Reihen klassischer Untersuchungen zu veröffentlichen, welche die Grundlagen für das später errichtete Gebäude geschaffen haben.

Der Wert des Beispiels dieser großen Lehrer und jenes Systems der Forschung, welches sie eingeführt haben, wurde bald allgemein von den deutschen Universitäten nach Gebühr gewürdigt und man bemühte sich eifrig, durch die Errichtung von Laboratorien, deren Mittel von den verschiedenen Staaten aufgebracht wurden, die neue Bewegung zu fördern. Der Schritt, welcher meiner Ansicht nach mehr als irgend etwas anderes dazu beitrug, die wunderbare Entwicklung der organischen Chemie in Deutschland hervorzubringen, war die Vorschrift, daß wissenschaftliche Forschung einen wesentlichen Anteil an der Ausbildung eines jeden deutschen Chemiestudierenden bilden müsse. Es ist wohl bekannt, daß der deutsche Student, der an einer Universität den Doktor phil. erwerben möchte, nach 3 Jahren systematischer Studien mindestens 1 Jahr damit verbringen muß und gewöhnlich sogar 2 Jahre, um eine wissenschaftliche Untersuchung über irgendeinen Gegenstand auszuführen, der ihm von dem Professor oder einem der im Laboratorium tätigen Privatdozenten vorgeschlagen wird. Er muß dann die Ergebnisse seiner Untersuchung aufschreiben und in Form einer Dissertation vorlegen. Mit anderen Worten, jeder Student kommt selbstständig zur wissenschaftlichen Forschung, und man macht ihm direkt und indirekt klar, daß seine zukünftige Laufbahn als Lehrer oder als Fabrikchemiker hauptsächlich von seiner Fähigkeit als Forscher abhängt. Es ist durchaus nicht ungewöhnlich, daß man in großen Laboratorien auf den Universitäten zu Berlin, München und Leipzig 50 Studierende mit Forschungsarbeiten beschäftigt findet, und diese Chemiker sind die Männer, welche nach Erwerbung des Doktorgrades ohne weiteres brauchbar erscheinen, um in den Untersuchungslaboratorien der Industriellen tätig zu sein. In England erwirbt der Student den Grad eines Bachelor of Science hauptsächlich als das Ergebnis eines dreijährigen Kursus der üblichen Art, und obwohl eine gewisse Zahl noch ein weiteres Jahr tätig bleibt, so fühlt die große Mehrzahl doch

keinerlei Verpflichtung, eigene Forschungsarbeiten während ihres Universitätsstudiums auszuführen.

Da man in England nicht so großen Wert auf wissenschaftliche Forschungsarbeit im Universitätsstudium legt, so ist es nicht überraschend, daß die Menge an Originalarbeiten in England, im Vergleich zu Deutschland, früher gering gewesen ist und daß es auch nur eine beschränkte Anzahl von tüchtigen Forschern gibt. Ich bin sicher, daß viele mir beistimmen werden, wenn ich sage, daß das deutsche System in dieser Hinsicht wert ist nachgeahmt zu werden, und daß der Grad eines Bachelor of Science unserer Universitäten, und sicherlich der Grad eines „Bachelor of Science mit Auszeichnung" nur denjenigen erteilt werden sollte, die einen gründlichen Kursus in wissenschaftlicher Forschungsarbeit im Laufe ihres Studiums durchgemacht haben.

Ein Wechsel in dieser Hinsicht würde nicht nur bedeuten, daß unsere Studierenden besser ausgebildet würden; es würde auch dazu führen, daß eine größere Anzahl an erstklassigen Chemikern vorhanden wäre, welche bei der Entwicklung der chemischen Industriezweige Englands hilfreiche Hand leisten könnten. Wenn die Universitäten Englands zur Zeit, als die Fabrik von Greenford Green ihren Besitzer wechselte, und einige Jahre später gut ausgebildete chemische Forscher zur Verfügung gehabt hätten und imstande gewesen wären, diese den Industriellen als Mitarbeiter zu überlassen, so würden unzweifelhaft diese Fabriken und andere noch bestehen und erfolgreich arbeiten, so hätte man in England die Teerfarbenindustrie im Lande halten können, und deshalb meine ich, daß die Universitäten weit mehr als die Fabrikanten der Vorwurf trifft, daß diese Industrie England verloren gegangen sei.

Deutschland hat dagegen in jeder Beziehung, und weit mehr als irgend ein anderes Land, den Wert einer möglichst engen Verbindung zwischen Industrie und Universitäten anerkannt. In Deutschland stehen die Professoren und Privatdozenten in ihrer Mehrzahl in Beziehungen zu den großen Fabriken und verwenden einen Teil ihrer Zeit dazu, technische Probleme zu lösen, welche sie selbst ersonnen haben, oder welche ihnen von den Fabrikanten unterbreitet werden.

Ich weiß es von mehreren der bekanntesten Leiter deutscher Fabriken, daß die Atmosphäre des Universitätslaboratoriums weit geeigneter für Entdeckungen ist, als der Fabrikbetrieb, und daß tatsächlich viele der wertvollsten Entdeckungen, welche sich später als technisch besonders wichtig erwiesen, in den Universitätslaboratorien gemacht worden sind und erst dann in den Fabrikbetrieb übertragen wurden,

und zwar infolge der engen Verbindung, die ich eben geschildert habe. Es sei hier nur erinnert an die wichtigen Farbstoffe, das Malachitgrün, die Phthaleïne, an das künstliche Alizarin und den Indigo, an die pharmazeutischen Produkte Antifebrin und Antipyrin. Alle diese Produkte wurden in chemischen Universitätslaboratorien entdeckt, und sie zeigen, daß die oben erwähnte Behauptung der Fabrikleiter ihre Berechtigung besitzt. Eine derartig enge Beziehung zwischen Universitäten und Industrie ist in irgendeinem Umfang in England nicht vorhanden, und wir haben besonders darauf hinzuarbeiten, daß sich diese Verhältnisse ändern, wie unangenehm dies auch einigen unserer akademischen Kreise erscheinen mag. Ausbildungsmethoden und Lehrverfahren, welche in früheren Jahrhunderten nützlich gewesen sein mögen, jetzt aber veraltet sind, müssen in diesen Tagen der scharfen Konkurrenz den Methoden Platz machen, welche sich mit den Forderungen des Tages und der Praxis anderer Nationen mehr in Übereinstimmung befinden, denn sonst bleiben wir unrettbar hinter anderen Völkern zurück.

Es muß demnach angenommen werden, daß das Ziel der Universität sein müsse, die besten Wissenschaftler als Lehrer zu gewinnen, und daß deshalb die beste Stätte eines wissenschaftlichen Forschertalents immer das Universitätslaboratorium sein wird. Es ist daher auch klar, daß diese enge Verbindung zwischen den Laboratorien und den Fabriken der Industrie zu großem Nutzen gereichen müsse. Eine solche Verbindung muß notwendigerweise auch der Universität zum Nutzen gereichen, denn es wird dadurch in dem Fabrikanten auch ein lebhaftes Interesse für das Gedeihen desjenigen Zweiges erweckt, dem er angehört; er wird sehr gern Material aus seiner Fabrik für Lehr- und Forschungszwecke liefern und auch in großzügiger Weise die Hilfsmittel der wissenschaftlichen Institute unterstützen; in der Tat kann ja auch ein wissenschaftliches Laboratorium, mag es sich um Chemie, Physik oder Ingenieurwissenschaft handeln, nur dann etwas Wertvolles leisten, wenn es in freigebiger Weise mit Materialien und Geldmitteln ausgestattet wird.

Man hat mir oft vorgehalten, daß ein Professor, der sich mit technischen Problemen beschäftigt, keine Zeit haben wird, wissenschaftliche Forscherarbeit zu leisten, und daß der Ruf seines Instituts leiden wird, da ja die Ergebnisse technischer Arbeiten häufig geheim gehalten werden müssen und niemals veröffentlicht werden können. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß dies nicht zutrifft, denn der Umfang an rein wissenschaftlicher Forschungsarbeit,

die in den deutschen Laboratorien ausgeführt wird, zeigt keinerlei Verminderung.

Wir müssen daher annehmen, daß einer der hauptsächlichsten Gründe für den Aufschwung und die Entwicklung der deutschen chemischen Fabriken die Würdigung des Wertes der Wissenschaft von seiten der Industriellen ist, sowie die Anerkennung der großen Wichtigkeit einer engen Verbindung zwischen den Fabriken und den Forschungsinstituten der Universitäten und technischen Hochschulen.

Meine Ansicht ist, daß eine Verbindung eines wissenschaftlichen Laboratoriums mit dem Forschungsinstitut einer großen Fabrik stets einen fördernden Einfluß haben muß; es werden viele Probleme, die auch wissenschaftlich von großem Interesse sind, in Angriff genommen, und zwar Probleme, die in rein akademischen Kreisen niemals erörtert worden wären. Dadurch ist die Tendenz, die gegenwärtig unter dem englischen Universitätssystem herrscht, unmöglich gemacht oder wenigstens stark erschwert, daß die Professoren akademische Fossilien und unproduktiv werden. Wir wissen ja auch alle, wie schwierig es oft ist, geeignete Forschungsaufgaben für die jungen Chemiker im Laboratorium zu finden, und eine Beziehung zu den Forschungsabteilungen eines erfolgreichen Unternehmens muß notwendigerweise Themen zur Bearbeitung anregen, die außerordentlich geeignet sind, die Aufmerksamkeit junger Leute zu beschäftigen, von denen viele später in die Technik gehen wollen. Ich sehe voraus, daß einmal die Zeit kommen wird, wo die wissenschaftlichen Lehrer unserer Universitäten und technischen Schulen nicht nur für industrielle Forschungsarbeit zur Verfügung stehen, sondern durch die Fabrikanten dazu angeregt werden, derartige Arbeiten auszuführen. Denn ich bin fest davon überzeugt, und dies ist ja auch die allgemeine Ansicht, daß die Verbindung der besten akademischen Lehrer Englands mit den technischen Laboratorien der Fabriken gegenseitig nur zum Vorteile gereichen kann.

In den Ingenieurwissenschaften unserer Universitäten und technischen Hochschulen findet dieses System bereits allgemeine Anwendung, und wenn das System für die Ingenieurtechnik sich bewährt hat, so sollte es auch keinen Grund für seine Nichtanwendung in der Chemie geben.

Es sollte nicht sehr schwierig sein, die Bedingungen festzulegen, unter welchen diese Arbeit ausgeführt werden könnte, aber man sollte allen Beteiligten klarmachen, daß die einzige Aufgabe der Universität die Forschung ist, und daß nicht etwa analytische Tätigkeit oder routinierte wirtschaftliche Arbeit oder etwa gar eine Tätigkeit auf dem

Gebiet des Patentwesens oder der Patentverletzung in Frage kommen kann. Ich bin davon überzeugt, daß die Schwierigkeiten gegenüber diesem Plane in Wahrheit nur scheinbare sein werden, wenn die neuere Entwicklung zu erfolgreichen Ergebnissen geführt haben wird. Wenn ich mich daher für die engere Verbindung zwischen Universität und Industrie ausgesprochen und hervorgehoben habe, daß diese Verbindung sehr wesentlich zur Entwicklung der großen organisch-chemischen Industrie Deutschlands beigetragen habe, so muß doch daran erinnert werden, daß noch viele andere Einflüsse tätig gewesen sind, um dieses Ergebnis hervorzurufen.

Unsere Konkurrenten haben von Zeit zu Zeit ihren Ansichten über die Gründe des Übergangs der organisch-chemischen Industrie von England auf Deutschland Ausdruck gegeben, und da diese Gesichtspunkte sehr instruktiv sind, so wird es zweckmäßig sein, eine derartige Ansicht hier wiederzugeben. Anläßlich des Jubiläums der Entdeckung des Mauveins im Jahre 1905 äußerte sich Dr. Duisberg, einer der am meisten bekannten Direktoren der Farbwerke Bayer & Co. in Elberfeld, ausführlich über diese Frage, und ich gebe im folgenden einen Auszug aus seinen Bemerkungen, welche eine besondere Bedeutung für das fragliche Problem besitzen. Dr. Duisberg sagte: „Sie fragen nun weiter und wünschen zu wissen, wie es kommt, daß der deutsche Boden, auf dem sich die Teerfarbenindustrie so mächtig entwickelt hat, sich von dem englischen Boden unterscheidet, welche besonderen Bedingungen dort vorhanden waren, um diese glänzende Entwicklung herbeizuführen, ob es nicht vielleicht möglich sei, auch in England die gleichen Bedingungen künstlich herzustellen, und weshalb in dem Lande der Entstehung dieser Industrie jene reichen und goldenen Früchte nicht geerntet werden könnten, wie es in Deutschland von Jahr zu Jahr geschieht. Ich glaube nicht an die Anpassung der Industrie in England, wenigstens in der Gegenwart. Keine andere Industrie erfordert nämlich eine derartige Einheitlichkeit in Gedanken und Taten, in Wissenschaft und Praxis, wie die organische Chemie und die organisch-chemische Industrie.

„In Deutschland hat sich nicht nur die chemische Wissenschaft in hervorragender Weise entwickelt, sondern zu gleicher Zeit ist auch die Technik der organischen Chemie zur Blüte gelangt. Beide haben einander angeregt und belebt, und sie haben sich auch gegenseitig unterstützt. In England lag der Fall aber ganz anders. Obwohl der Engländer im allgemeinen praktisch ist, so fehlt es ihm doch an jener besonderen Eigenschaft, die uns Deutsche auszeichnet, nämlich Beharrlich-

keit, Geduld und die Kraft, auf den Erfolg warten zu können. Denn alle Engländer wünschen und erwarten einen unmittelbaren Gewinn zu erzielen."

Weiter äußerte noch Dr. Duisberg die folgenden Worte, die besonders im Hinblick auf die gegenwärtige Krise von Interesse sind: „Sie werden aber sagen, daß, wenn die Probleme gelöst worden sind, und wenn die Patente abgelaufen sind, und die technische Herstellung jedem freisteht, warum da nicht die Engländer und die anderen Chemiker im Ausland sich entschließen, den Kampf mit den deutschen Firmen aufzunehmen und ihnen Konkurrenz zu machen?

„Meiner Ansicht nach würde dies unwesentlich sein und keinerlei Nutzen bringen. Selbst in Deutschland, wo, wie wir gesehen haben, die Bedingungen am günstigsten sind, würde es kaum jetzt möglich sein, oder höchstens nur infolge eines glücklichen Zusammentreffens, wenn ein Fabrikant mit Energie und Kapital sich bemühen würde, den bestehenden Fabriken Konkurrenz zu machen, daß eine neue Firma auf dem Gebiete der Teerfarbenindustrie in erfolgreichen Wettbewerb mit den vorhandenen mächtigen Werken treten könnte. Während aber die Bedingungen in England für viele Industrien, z. B. für das Berg- und Hüttenwesen, für Spinnerei und Weberei und auch für die anorganische Chemie weit günstiger liegen als in Deutschland, hat auf dem Gebiet der organischen Chemie Deutschland eine natürliche Vorzugsstellung, und andere Nationen sollten ihm diese Stellung nicht neiden, sondern ruhig überlassen."

Weil wir in England nach dem Vorschlag von Dr. Duisberg verfahren sind und die Teerfarbenindustrie Deutschland überlassen haben, so befinden wir uns jetzt in jener ernsten und schwierigen Lage.

Ähnliche Ansichten, wie Dr. Duisberg, sind auch sonst geäußert worden, und Lord Moulton hat in einer Rede vor der Royal Society of Arts, am 3. Dezember 1914, hierüber sich treffend geäußert: „Ich las", sagte er, „kürzlich mit bitteren Gefühlen die Rede eines der fähigsten industriellen Chemiker der Welt, der an der Spitze einer großen chemischen Industrie Deutschlands steht, und der über diese Frage sich wie folgt geäußert hat: ‚England redet nicht nur davon, daß es seine Stellung im Kriege ungeschwächt erhalten will, sondern es will uns auch in der chemischen Industrie schlagen. England kann das aber gar nicht, weil die Nation unfähig ist, derartige Anstrengungen zu machen, wie sie eine solche Industrie erfordert, und weil es an dem notwendigen Eifer, der Konzentration, der Geduld und der Weitsichtigkeit mangelt, da man nur auf den Geldgewinn sein Augenmerk richtet.'" Lord

Moulton selbst behandelt die Frage dagegen wie folgt: „Vor 50 Jahren eröffnete die organische Chemie ein Gebiet des industriellen Reichtums, das man nur der Eröffnung neuer Wege vergleichen könne, welche die Entdeckung der Dampfkraft erschlossen habe. Er sei nun zu dem einen Ergebnis gekommen, daß nur infolge geistiger Trägheit oder infolge der Tatsache, daß die Kapitalien Englands in die Hände von Leuten gekommen seien, die weder lernen noch nachdenken wollten, England sich fast vollständig von einem bloßen Versuch ferngehalten habe, um auch einen Anteil an der reichen Ernte zu haben, welche die Fortschritte der organischen Chemie der industriellen Welt eröffnet hätten." In seiner Rede im Rathaus zu Manchester, am 8. Dezember 1914, sagte Lord Moulton weiterhin: „Meine Herren, wir müssen der Wahrheit ins Gesicht sehen. Der Verlust der Teerfarbenindustrie geschah aus keinem anderen Grunde, als weil die Engländer das Studium nicht schätzten. Der Engländer versteht es vorzüglich, mit den verfügbaren Mitteln zu arbeiten, aber er ist fast hilflos in einem Punkt. Er will sich nicht durch geistige Arbeit für seine Aufgaben vorbereiten. Das aber ist die Ursache, und zwar die einzige Ursache des deutschen Übergewichts. Ist das aber ein Grund, der dauernd Geltung haben muß? Die Antwort lautet natürlich nein. Aber wir müssen uns eben vollständig ändern, denn sonst kann keine wirksame Besserung der Verhältnisse eintreten."

Ich habe mir gestattet, diese kurzen Auszüge vorzulesen, weil sie den wahren Grund der Tatsachen enthalten und weil ich glaube, daß man die Lage nicht mit besseren Worten schildern könne.

Wenn wir also annehmen, daß die organische Chemie eine enorme technische Wichtigkeit besitzt, und mit Lord Moulton anerkennen, daß das Gebiet dieser Industrie so umfangreich ist, daß man es nur mit den Fortschritten vergleichen kann, welche die Entdeckung der Dampfkraft der Industrie brachte, und wenn wir endlich uns dafür entscheiden, nicht dem Rat von Dr. Duisberg zu folgen, sondern dafür zu sorgen, daß aller Reichtum keineswegs in die Hände eines fremden Landes übergehe, welche Wege müßten unsere Industriellen beschreiten, um gleichfalls einen Anteil an den Gewinnen dieser Industrie zu erzielen? Ich habe bereits gesagt und jedermann wird mir darin beistimmen, daß sie vor allem bereit sein müßten, ihre Fabriken derart zu leiten, daß wissenschaftliche Forschungen dort ständig betrieben werden; keine Fabrik kann erfolgreich arbeiten, wenn sie damit zufrieden ist, nur wohlbekannte Farbstoffe herzustellen, denn nur durch die Entdeckung neuer Farbstoffe und anderer Produkte können die Fabrikanten die Hoffnung hegen, aus ihrem Kapital eine befriedigende Rente zu erzielen. Der

Fabrikant muß daher darauf sehen, daß seine Laboratorien gut eingerichtet sind, und daß er fähige Forschungschemiker beschäftigt, die eine gründliche wissenschaftliche Ausbildung erhalten und auch eine gewisse Erfahrung in den Forschungsmethoden erworben haben. Aber alles wird nur von geringem Wert sein, sofern man nicht einen wissenschaftlichen Leiter in der Fabrik hat, der imstande ist, die Untersuchungen seiner jungen Mitarbeiter in die richtigen Wege zu lenken.

Studenten aus meiner Schule, die in chemische Fabriken gegangen sind, haben sich häufig darüber beklagt, daß niemand dort imstande sei, ihre Untersuchungen in sachverständiger Weise zu leiten, und daß man eigene Forschungen als nebensächlich ansehe und nur dann zulasse, wenn sonst nichts vorhanden sei, womit sich der Chemiker in der Fabrik zu beschäftigen habe.

Soweit ich weiß, ist keine einzige Farbenfabrik in England vorhanden, die unter einer wirklich vorzüglichen wissenschaftlichen Leitung steht, worunter ich einen Chemiker verstehe mit gründlicher wissenschaftlicher Erfahrung und mit der Kenntnis und der Fähigkeit, Forschungsarbeiten zu leiten. Dieser Zustand erscheint aber sehr bedenklich und unvereinbar mit der Erzielung hervorragender chemischer Leistungen.

Ich habe lange darüber nachgedacht, ob der Mangel einer fähigen wissenschaftlichen Leitung eine der Hauptsachen ist, weshalb unsere Farbwerke sich in einer so unbefriedigenden Lage befinden. Der Erfolg eines Unternehmens, welches sich auf der Wissenschaft aufbaut, muß oft der Hauptsache nach das Werk eines einzigen glänzenden Wissenschaftlers darstellen, ebenso wie der Erfolg einer großen Schule von dem Leiter und der Ruf eines Universitätslaboratoriums von der Tüchtigkeit des Professors abhängen.

Wenn eine Fabrik in der glücklichen Lage ist, einen vorzüglichen Mann der Wissenschaft in ihren Diensten zu haben, der fähig ist, neue Entdeckungen einzuleiten und auszuführen, und der nicht nur selbst dauernd Entdeckungen macht, sondern auch gleichzeitig imstande ist, auf seine jungen Assistenten einen vorbildlichen Einfluß auszuüben, so kann der Erfolg einer solchen Fabrik niemals zweifelhaft sein. Ich fürchte jedoch, daß lange Zeit vergehen wird, bevor wir hoffen können, daß unsere Fabrikanten ihre veralteten Arbeitsmethoden, die auf bloßer Routine beruhen, aufgeben und die Wahrheit dieser Lebensfrage vollständig erfassen werden.

Meine Kenntnis der Fabrikanten Englands beweist, daß die Industriellen gewöhnlich nur Kaufleute sind, welche die wissenschaftlichen

Fachleute nicht schätzen und dem Gedanken, dem Fachmann eine maßgebende Stellung in der Fabrikleitung zu gewähren, feindlich gegenüberstehen. Vielleicht ist die Ursache dieser Haltung in vielen Fällen bloße Unkenntnis des Wertes der Wissenschaft, aber wahrscheinlicher erscheint es, daß der Fabrikant, der selbst keine Kenntnis in wissenschaftlicher Hinsicht besitzt, fühlt, daß er selbst Arbeit aufwenden müsse, um dem Fachmann, dem er eine hervorragende Stellung gewähren müsse, überhaupt folgen zu können, falls er ihm nicht die gesamte Aufsicht des Geschäfts überlassen wolle. Beide Aussichten aber erscheinen den gewöhnlichen Kaufleuten höchst unangenehm, und der Fachmann wird daher möglichst in den Hintergrund gedrängt, was schließlich für das ganze Unternehmen einen Schaden bedeutet.

Es wird kaum notwendig erscheinen, besonders darauf hinzuweisen, daß zur erfolgreichen Fabrikleitung chemische Kontrolle die erste Hauptbedingung bildet und daß alle Abteilungen der Unternehmungen der fachmännischen Kontrolle unterworfen werden müssen; der Aufsichtsrat kann dann ohne weiteres aus Kaufleuten und Technikern bestehen, vorausgesetzt, daß chemische Anschauungen genügend in der Leitung zu Worte kommen. Die Anerkennung der Geltung dieses Grundsatzes ist eine der Hauptursachen für den Erfolg der deutschen Fabriken.

Wer jemals Gelegenheit gehabt hat, wie ich, die deutschen führenden Farbwerke zu besichtigen, muß bemerkt haben, daß chemische Kontrolle überall herrscht; die Leiter der einzelnen Abteilungen sind stets Chemiker und die Fabrikleitung umfaßt eine große Zahl der tüchtigeren chemischen Fachleute, die in der Fabrik beschäftigt werden. Die deutschen Geschäftsleute wissen recht wohl, daß die Aufsicht einer chemischen Fabrik in den Händen des Chemikers ruhen muß, sie sind aber auch sehr darauf bedacht, ihre Chemiker gut zu bezahlen und ihnen einen Anteil am Gewinn zu geben, der bei der Entwicklung eines neuen Gebiets, auf das sie die Aufmerksamkeit lenken, erzielt wird. So ist es schließlich dahin gekommen, daß viele der leitenden Chemiker Gehälter beziehen, die in England als ganz unerhört gelten würden.

Wenn wir die Frage aufwerfen, ob wir ähnliche Methoden in England annehmen können, so erheben sich sehr ernste Schwierigkeiten. Wenn wir annehmen, daß man die Notwendigkeit einer chemischen Kontrolle in den chemischen Fabriken zugibt, und wenn man sich darüber klar ist, daß der nächste Schritt die Entdeckung von Verbesserungen aller Art sein müsse, wie z. B. die Auffindung von Farbstoffen, die

besser wären, als die bis jetzt bekannten und die ökonomische Entwicklung der wichtigsten in England ausgeführten chemischen Prozesse, so müßte vor allem erst seitens der Universitäten daran gegangen werden, eine große Zahl von auf dem organischen Forschungsgebiet erfahrenen Chemiker auszubilden, die imstande sein könnten, diese Arbeiten auch durchzuführen. Das bedeutet, daß die organische Chemie weit mehr betrieben werden muß, als es jetzt der Fall ist, weil die Menge organischer Chemiker mit wissenschaftlicher Durchbildung, die gegenwärtig zur Verfügung stehen, eine sehr kleine ist und kaum ausreicht, um auch nur dem geringen Bedarf zu entsprechen, der zurzeit vorhanden ist.

Die außerordentliche Vielseitigkeit der organischen Chemie in theoretischer Hinsicht und die große Zahl praktischer Methoden, welche durch ein Heer tüchtiger Arbeiter entwickelt worden sind und zwar hauptsächlich während der letzten 50 Jahre, erfordern derartige Leistungen auf dem Gebiet des Gedächtnisses, der Handgeschicklichkeit und des Fleißes von den Studenten, daß ein Erfolg nur dann erzielt werden kann, wenn man sich dauernd mit diesen Fragen beschäftigt und auch den festen Willen hat, es zu etwas zu bringen. Es ist mir ganz klar, daß diejenigen Studenten, welche erfolgreiche organische Chemiker werden wollen, ihre Arbeitsmethoden vollständig umändern müssen und mehr Energie und Konzentration für die Beherrschung der organisch-chemischen Literatur aufwenden und vor allem auch viel mehr Zeit als jetzt im Laboratorium verbringen müssen, um wirkliche Geschicklichkeit und eine gründliche Kenntnis der hauptsächlichen Prozesse zu erwerben, welche mit der vielseitigen und schwierigen Technik der organischen Chemie verknüpft sind. Während der Jahre, welche ich in Deutschland verbrachte, begann die Arbeit im chemischen Laboratorium um 8 Uhr und wurde mit einer kurzen Pause für das Mittagessen bis 6 Uhr fortgesetzt. Auf unseren modernen Universitäten arbeiten auch viele Studenten lange Zeit hindurch. Aber auf einigen der älteren Universitäten besteht die Gewohnheit einer kurzen Arbeitszeit am Morgen, während der größere Teil des Tages am Nachmittag der Erholung gewidmet wird. Höchstens wird noch am Spätnachmittag ein oder zwei Stunden im Laboratorium gearbeitet. Es ist natürlich ganz unmöglich, daß unter diesen Bedingungen eine tüchtige Arbeit geleistet werden kann. Denn nicht nur sind die Arbeitsstunden viel zu kurz, sondern die Unterbrechung am Nachmittag beseitigt den inneren Zusammenhang der Arbeit und führt dadurch zu mangelhaften Leistungen.

Diese Verhältnisse müssen vollständig geändert werden, weil, wie ich glaube, man allgemein zugibt, daß die intelligentesten Kreise Englands auf

den älteren Universitäten studieren und daß man vor allem von diesen Studenten hervorragende Arbeiten auf dem Gebiet der chemischen Forschung, und zwar auch Arbeiten von ausgesprochener Originalität erwarten müßte.

Wenn eine engere Verbindung zwischen Industrie und Universität bestände, so würden die Studierenden wahrscheinlich schneller die große Bedeutung des theoretischen Studiums, der praktischen Geschicklichkeit und der Originalität würdigen, die für einen erfolgreichen Forschungschemiker unbedingt notwendig sind, der in die organisch-chemische Industrie gehen will. Man muß auch anerkennen, daß die notwendige Technik nur auf Grund eines längeren Studiums im Laboratorium erworben werden kann.

Wenn man die Aufgabe, eine blühende organisch-chemische Industrie in England allmählich zu entwickeln — es kann keine Rede davon sein, daß man diese Industrie sofort begründen könne — ernst in Erwägung zieht und nicht bloß darüber schwätzt, und wenn das notwendige Kapital zur Verfügung steht, so erscheint es klar, daß vor allem ein wirklich tüchtiger Stab von Chemikern vorhanden sein muß. Deshalb sollte in den nächsten Jahren eine günstige Aussicht für tüchtige junge organische Chemiker vorhanden sein. Leider sind viele und wahrscheinlich sogar die große Mehrzahl unserer jungen Chemiker zurzeit nicht für diese Aufgaben verfügbar, da die meisten von ihnen militärisch beschäftigt sind, und daher wird die Heranbildung eines tüchtigen Stabs von Chemikern keine leichte Arbeit sein. Einen bescheidenen Anfang hat man wohl schon damit gemacht, und wenn der Fabrikant dauernd der Ansicht sein wird, daß die chemische Leistung stets die Grundlage seiner Berechnungen bilden muß, so unterliegt es keinem Zweifel, daß auch schließlich Erfolge erzielt werden, obwohl es anfangs ziemlich langsam damit gehen wird.

Bald nach dem Ausbruch des Krieges erregte die kritische Lage, welche der Mangel an Farbstoffen für die Baumwoll- und Wollindustrie hervorbrachte, und die Unmöglichkeit, weitere Vorräte aus dem Auslande zu beziehen, die allgemeine Aufmerksamkeit. Dringliche Vorstellungen von Färbern und Druckern und anderen Farbstoffverbrauchern zwangen die Regierung zum Eingreifen und man bemühte sich, bei der Schwierigkeit der Lage möglichst schnell geeignete Mittel zu ersinnen. Am 25. August 1914 wurde bereits ein Komitee des Handelsministeriums mit dem Lord Schatzkanzler Haldane als Vorsitzender gegründet, welches die Aufgabe haben sollte, geeignete Mittel in Erwägung zu ziehen, um die englische Industrie mit chemischen Produkten in ausreichender Weise zu versorgen. Nach Anhörung vieler Produzenten und Konsumenten wurde auch noch ein besonderer Unterausschuß

begründet, dessen Mitglieder Professor Meldola, Green und ich waren, der die Aufgabe erhielt, das eingegangene Material zu sichten.

Der Vorsitzende dieses Unterausschusses, Lord Moulton, widmete viel Zeit, Energie und Kenntnis der deutschen industriellen Bedingungen der Aufgabe, die Vertreter der Industrien zu befragen, welche durch die Unterbindung der deutschen Einfuhr in Mitleidenschaft gezogen waren. Als Ergebnis eines Berichts, welchen der Unterausschuß an das größere Komitee erstattet hatte, wurde auf einer Versammlung der Vertreter von Industriefirmen und Gesellschaften, die am 10. Dezember im englischen Handelsministerium stattfand, folgende Resolution einstimmig angenommen: „Die Versammlung billigt im Prinzip, daß das ganze Volk sich bemüht, die Versorgung der englischen Industrie mit synthetischen Farbstoffen selbständig zu organisieren, und begrüßt die Hilfe der königlichen Staatsregierung, die sich bereit erklärt hat, selbständig mitzuwirken, mit besonderer Freude." Ein Ausschuß wurde gebildet, der nach kurzer Zeit einen Plan ausarbeitete, in welchem die Bildung einer Aktiengesellschaft vorgesehen wurde, die sich mit der Herstellung von synthetischen Farbstoffen beschäftigen sollte. Die Regierung kündigte dann weiter an, daß sie diese Bemühungen in folgender Weise unterstützen wolle: „Wenn eine Gesellschaft auf kooperativer Basis mit einem Aktienkapital von 3 Millionen £ gebildet würde, so wollte die Regierung der Gesellschaft 1,5 Millionen £ bei 4 %iger jährlicher Verzinsung vorschießen und außerdem der Gesellschaft ein Darlehen geben, das erst in 25 Jahren hätte zurückgezahlt werden müssen." Es war also vorgesehen, daß die Zinsen für die Vorschüsse der Regierung und ein Reservefonds für die Rückzahlung nur aus den Reingewinnen der Gesellschaft gezahlt werden sollten. Als dieser Plan veröffentlicht wurde, begegnete einer sehr unfreundlichen Aufnahme und die Zeichnungen auf die Aktien blieben weit hinter den Erwartungen zurück. Zur Erklärung dieser Tatsache sollte aber vor allem ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden, daß weder das Komitee des Handelsministeriums noch der Unterausschuß irgend etwas mit der Vorbereitung dieses Planes zu tun hatten, und es ist sicherlich ganz außergewöhnlich, daß ein Komitee, welches nur aus Geschäftsleuten bestand und nicht einen einzigen chemischen Sachverständigen enthielt, mit der Ausarbeitung eines Planes betraut gewesen ist, der die chemische Industrie begründen und entwickeln sollte.

Wenn ein chemischer Sachverständiger vorhanden gewesen wäre, so würde wohl ein derartiger Plan niemals vorgelegt worden sein. Es

ist in der Begründung des Planes angegeben, daß die Gesellschaft zu dem Zwecke gebildet worden sei, Farbstoffe und andere Chemikalien herzustellen und zu verkaufen, die vor dem Kriege ausschließlich oder hauptsächlich in Deutschland hergestellt wurden. Dagegen hat man völlig unerwähnt gelassen, was die Hauptarbeit einer derartigen Gesellschaft bilden sollte, nämlich die Beschäftigung eines großen Stabes von chemischen Forschern unter fähiger Leitung, deren Aufgabe in neuen Entdeckungen aller Art bestehen sollte.

Es kann nicht stark genug betont werden, daß es sich nicht nur um die Frage handelt, die während des Krieges notwendigen Farbstoffe herzustellen; jede Gesellschaft, welche gebildet wird, muß vielmehr in einer derartigen widerstandsfähigen Verfassung sein, daß sie erwarten kann, dem scharfen Wettbewerb der Deutschen, den diese nach dem Kriege mit der größten Energie aufnehmen werden, zu begegnen.

Die Finanzleute, welche sich mit dem Plan befaßt haben, scheinen die Schwierigkeiten der Lage nicht gewürdigt zu haben und sie glauben anscheinend, daß die Herstellung von Farbstoffen, die vor dem Kriege in Deutschland erfunden und hergestellt wurden, in England eine leicht zu lösende Frage darstelle.

Es scheint auch vielfach geglaubt zu werden, daß zur Herstellung von Farben, wie sie zuvor in Deutschland fabriziert wurden, es nur notwendig ist, den Vorschriften der Patente zu folgen. Man kann aber keinen größeren Irrtum begehen. Es ist allgemein bekannt, daß die deutschen Fabrikanten viele Jahre hindurch bedeutende Mittel für die Errichtung eines leistungsfähigen Patentbureaus aufgewendet haben, dessen Aufgabe es ist, den Wortlaut eines Patentes derart festzulegen, daß er zwar den Vorschriften der Patentgesetze der verschiedenen Länder, in denen das Patent genommen wird, entspricht, daß er aber nur so viel Informationen gibt, wie absolut notwendig ist, und daß das Patent keinerlei Hinweis auf den tatsächlich fabrikatorisch durchgeführten Prozeß enthält. In vielen Fällen werden Patente genommen ohne praktischen Zweck, die nur dazu bestimmt sind, die Konkurrenten irrezuführen. Die Aufwendung der besten Arbeitsmethoden patentierter chemischer Prozesse ist daher oft mit großen Schwierigkeiten verknüpft und kann unter Umständen viele Monate chemischer Forschungen notwendig machen. Eine jede neue Gesellschaft, welche Farbstoffe herstellen will, die man vor dem Krieg ausschließlich in Deutschland hergestellt hat, muß daher darauf vorbereitet sein, einen großen Stab von gut ausgebildeten Chemikern lange Zeit arbeiten zu lassen, ohne die Aussicht auf Gewinn in Form von Dividenden.

Weiter muß auch stets daran erinnert werden, daß die Deutschen gegenüber der neuen Gesellschaft einen Vorsprung von vielen Jahren haben und eine Unsumme an Erfahrungen in der Fabrikation besitzen und vor allem auch über die Wiedergewinnung und ökonomische Ausnutzung von Nebenprodukten weit größere Kenntnisse besitzen, als die neuen Fabriken in England, so daß sie imstande sind, auch zu sehr niedrigen Preisen mit Gewinn ihre Produkte zu verkaufen. Die neue Gesellschaft muß daher vor allem das Problem der Ausarbeitung von Arbeitsmethoden und die Ausnutzung von Nebenprodukten in Angriff nehmen, um jene Stellung zu erreichen, welche die deutschen Fabriken im Laufe der Jahre errungen haben, und das, scheint mir, wird auch eine Reihe von Jahren erfordern. Während dieser Zeit muß die neue Gesellschaft sich auch eifrig bemühen, einen Stab tüchtiger chemischer Forscher unter der Aufsicht von fähigen, wissenschaftlichen Führern heranzubilden, so daß sich die Fabrik nach möglichst verschiedenen Richtungen entwickeln kann, weil die Gesellschaft nur dann auf dauernde Erfolge hoffen kann, wenn sie eine Politik befolgt, die auf Erfindungen und Entdeckungen gerichtet ist. Noch ein anderer Punkt muß stets im Auge behalten werden. Die Deutschen liefern ja Farbstoffe und andere Chemikalien nicht nur nach England, sondern praktisch nach allen Ländern. Wenn daher eine neue Gesellschaft größeren Umfangs begründet werden sollte, die den deutschen Unternehmungen ernsthafte Konkurrenz bereiten wollte, so könnten die deutschen Fabriken selbst unter Zugrundelegung des Kostenpreises oder mit Verlust ihre Produkte in England verkaufen und ihre Gewinne in anderen Ländern erzielen, bis die neue Gesellschaft zugrunde gegangen sei. Endlich fragt sich, wenn wir während des Krieges die Möglichkeit besitzen, die deutschen Patente auszunutzen, wie sich die Sachlage nach dem Kriege stellen werde? Soll die Gesellschaft auch dann diese patentierten Prozesse benutzen dürfen oder sollen die Patente dann wieder alleiniges Eigentum der Deutschen werden und in England nur auf Grund von Abgaben oder Lizenzen ausgeübt werden dürfen? Diese Frage ist unzweifelhaft von den juristischen Ratgebern der Regierung sorgfältig überlegt worden, aber, soweit mir bekannt ist, ist bisher keine Kundgebung von seiten der Regierung erfolgt, welche die Lage völlig klarstellt.

Obwohl man sich darüber freuen kann, daß die Regierung, welche früher praktisch keinerlei Aufmerksamkeit für die Naturwissenschaften und die Anwendung der Wissenschaft in der Industrie gezeigt hat, schließlich die Notwendigkeit erkannt hat, selbständig einzugreifen und zwar in durchaus bestimmter Weise, so bin ich doch zu dem Ergebnis

gekommen, und zwar vor allem aus den bereits angeführten Gründen, daß die Gesellschaft, welche auf Grund des ersten Regierungsplanes gegründet werden sollte, keinerlei Aussichten dafür bieten konnte, den ihr gestellten Aufgaben gerecht zu werden, jenen Aufgaben, die uns allen so am Herzen liegen, nämlich die Wiedergewinnung und Entwicklung der organisch-chemischen Industrie.

Da die Nachfrage nach Aktien für die Gesellschaft gänzlich unzureichend war, so zog die Regierung den Plan zurück und brachte an seiner Stelle einen verbesserten Plan vor, der sicherlich in mancher Hinsicht auch wesentliche Fortschritte enthält.

Der neue Plan besteht in der Begründung einer Gesellschaft mit einem Aktienkapital von nur 2 Millionen £, der die Regierung noch ein auf 25 Jahre unkündbares Darlehen in Höhe des aufgebrachten Aktienkapitals gewähren will, wobei der Betrag der Regierungsaufwendung 1 Million £ nicht übersteigen soll.

Ferner hat sich die Regierung für 10 Jahre hindurch verpflichtet, der Gesellschaft zur Förderung von wissenschaftlichen Laboratoriumsarbeiten noch einen besonderen Fonds, der aber den Betrag von 100 000 £ im ganzen nicht übersteigen soll, zu gewähren.

Dieser verbesserte Vorschlag zeigt auch, daß die Regierung gewillt ist, den Angriffen zu begegnen, welche aus edlen Motiven gegen den ersten Plan erhoben wurden, und daß sie alles Mögliche tun will, um die Bemühungen der englischen Industriellen zu unterstützen, welche die organisch-chemische Industrie auf eine feste Grundlage bringen wollen. Wenn ich nun gewisse Ausstellungen an dem neuen Vorschlag mache, so möge man wissen, daß ich das nicht aus Feindschaft gegenüber dem Plane selbst tue, sondern vielmehr in der Hoffnung, daß durch gewisse Änderungen der ganze Plan brauchbarer und aller Wahrscheinlichkeit nach erfolgreicher werden möchte. Vor allem meine ich, daß der Plan im Sinne der Ausstellung betrachtet werden muß, die ich auch eben gegenüber dem ersten Regierungsplan vorgebracht habe, und ich hoffe, daß diese Punkte auch klar und eingehend bei einer ausführlichen Wiedergabe dieses oder irgend eines folgenden Planes von der Regierung behandelt werden. Es gibt aber noch andere Gründe, die hier erörtert werden müssen. Das Darlehen für wissenschaftliche Untersuchungen ist als eine befriedigende Zugabe gegenüber dem älteren Vorschlag zu begrüßen, vor allem, weil es zeigt, daß das Komitee der Farbstoffverbraucher schließlich begriffen hat, daß wissenschaftliche Untersuchungen notwendig seien, falls die neue Gesellschaft einen Erfolg erringen soll. Meine Ansicht ist jedoch, daß die Gesellschaft für wissenschaftliche For-

schungen als etwas Selbstverständlichem selbständig Sorge tragen und nicht eine besondere Unterstützung für diesen Zweck beanspruchen sollte.

Weit zweckmäßiger würde es vielmehr sein, wenn man dieses Darlehen dazu benutzen würde, den wissenschaftlichen Instituten derjenigen Universitäten und technischen Schulen, welche sich speziell mit organischer Chemie beschäftigen und eine gewisse Anzahl von gut durchgebildeten Studenten heranbilden wollen, die später in die Dienste der neuen Gesellschaft treten sollen, finanzielle Hilfe zu gewähren. Wenn man annimmt, daß die neue Gesellschaft die Gesichtspunkte, welche ich vorgebracht habe, vor allem jene engere Verbindung zwischen der Universität und der Industrie, die so wünschenswert ist, durchführen und gemeinsam in Verbindung mit den chemischen Leitern der führenden organischen Schulen arbeiten würde, so ist es klar, daß die Kenntnis der Bedürfnisse der Fabriken, welche sich aus dieser gemeinsamen Arbeit ergeben würde, dazu führen könnte, daß die Leiter der Institute den Fabriken gut ausgebildete Chemiker liefern könnten, wie sie gerade von den Fabriken gebraucht werden. Solche in der wissenschaftlichen Forschung erfahrenen Studenten würden unter der besten wissenschaftlichen Aufsicht ausgebildet werden, die man im Lande überhaupt beschaffen kann. Gleichzeitig würden sie dann in die Fabrik mit bedeutenden praktischen Kenntnissen in der organischen Chemie eintreten, und sie würden auch fähig sein, erfolgreich neue Forschungsprobleme in Angriff zu nehmen und neue Entdeckungen sowie neue Entwicklungsmöglichkeiten der Fabriken herbeizuführen. Der Plan der Ausbildung derartiger Studierender unter diesen Bedingungen ist, wie ich bereits ausgeführt habe, der einzige Plan, der seit langer Zeit mit so außerordentlichem Erfolge in Deutschland angenommen worden ist. Die bedeutenden Unterstützungen, welche die verschiedenen Staaten den Universitäten zur Verfügung stellen, gestatten ihnen den Ankauf von kostspieligen Apparaten und Einrichtungen, welche über die unzureichenden Hilfsmittel der meisten Universitätslaboratorien Englands hinausgehen.

Für die Organisation der Farbenindustrie sind folgende Andeutungen in der Begründung des ersten Regierungsplanes enthalten, welche unzweifelhaft auch für den neuen Plan gelten.

„Um die Schwierigkeiten der gegenwärtigen Lage zu erleichtern, wird beabsichtigt, gewisse bestehende Farbwerke zu übernehmen und die Fabriken mit ihrer vollen Leistungsfähigkeit für die Herstellung von notwendigen Farbstoffen auszunutzen."

„Verhandlungen mit Read Holliday and Sons Ltd. haben zu Verabredungen geführt, welche die Ausdehnung der Fabriken und die Stei-

gerung der Produktion sichern sollen, und man beabsichtigt, daß die neue Gesellschaft das Geschäft und die Fabrik dieser Firma übernehmen wird, auf Grund einer Option, die erhalten worden ist. Man beabsichtigt, noch weitere Fabriken zu erwerben und zwar in ähnlicher Weise, wie die oben erwähnte Firma und will auch Schritte ergreifen, um neue Werke an geeigneten Orten in moderner Weise zu errichten."

Bei der Betrachtung dieser wichtigen Frage muß man vor allem das Verfahren betrachten, welches die Deutschen so erfolgreich bei der Errichtung und Ausbildung ihrer Fabriken angewandt haben. Ich glaube, daß eine der Tatsachen, die auf einen Besucher der großen deutschen Werke den größten Eindruck machen muß, die Ordnung und Reinlichkeit ist, welche überall herrscht und auch die deutlich hervortretende Sorgfalt, mit der jeder Prozeß möglichst wirksam ausgearbeitet ist. Diese Ordnung und Reinlichkeit ist auch nicht nur auf die organisch-chemischen Abteilungen beschränkt, das gleiche gilt auch von den anorganischen Abteilungen, in denen Schwefelsäure, Salpetersäure und andere Produkte hergestellt werden. Der Gedanke, welcher den Besuchern am lebhaftesten zum Bewußtsein kommt, ist, daß alle Abteilungen, so verschieden ihr Charakter sei, im wesentlichen Laboratorien im großen Maßstabe darstellen. Ganz andere Eindrücke gewinnt man dagegen bei einer Besichtigung der englischen Farbenfabriken. Es scheint mir eine sehr zweifelhafte Politik, wenn man empfiehlt, derartige Werke zu übernehmen, die technisch rückständig sind und die nur dann einen wirtschaftlichen Erfolg haben könnten, wenn man sie niederreißt und neue Fabriken erbaut. Man kann wohl sagen, daß nur die leistungsfähigste Fabrik übernommen werden dürfte. Aber die Auswahl wird hier schwierig sein, weil bei einem Erfolg der neuen Gesellschaft die bestehenden Fabriken einen großen Druck ausüben werden, um in das neue Unternehmen aufgenommen zu werden und auch die Behauptung von unfairer Konkurrenz wird ausgesprochen werden[1]), und es wird schwierig sein, dem zu begegnen. Weiter ist es besonders wichtig, daß man die Tatsache nicht aus dem Auge verliere, daß die Erfahrung der Deutschen durchaus für die Errichtung sehr großer Werke spricht und gegen die Verteilung von chemischen Prozessen über kleine Fabriken, welche sich in verschiedenen Teilen des Landes befinden.

---

[1]) Genau so wie Ramsay (S. 209 u. 212) und andere das von den deutschen Fabriken gesagt haben, nur weil diese infolge der besser ausgearbeiteten Methoden für die englischen Fabriken unerreichbar waren.

Der Grund hierfür liegt auf der Hand. Bei der Herstellung irgend einer Substanz bilden sich stets Nebenprodukte, welche entweder wiedergewonnen oder zur Herstellung anderer verkäuflicher Produkte benutzt werden müssen, falls nicht bedenkliche Verluste entstehen sollen. Gerade in dieser Hinsicht haben die Deutschen so erfolgreich gearbeitet, und die wundervolle Organisation, welche es gestattet, einen Prozeß mit dem anderen zu verknüpfen, ist eine der Ursachen, weshalb die verhältnismäßig kleinen englischen Werke es unmöglich finden, selbst in bezug auf die Herstellung von so einfachen Substanzen wie Salizylsäure oder β-Naphthol zu konkurrieren. Damit Nebenprodukte möglichst vorteilhaft ausgenutzt werden, müssen alle diese Zwischenoperationen in derselben Fabrik durchgeführt werden, damit man nicht nötig hat, die Nebenprodukte von einer Fabrik zur anderen zu transportieren, wodurch notwendigerweise Verluste entstehen. Die beste Arbeitsweise der neuen Fabrik wird wahrscheinlich darin bestehen, die Fabrikanlagen von Read Holliday and Sons stark zu vergrößern, oder wenn es Schwierigkeiten macht, diese Vergrößerung in Huddersfield durchzuführen, muß man Schritte tun, um ein geeignetes Grundstück zu erwerben und auf ihm eine neue Fabrik errichten, ein Plan, der auch in der Begründung der Regierung unter den Aufgaben der neuen Gesellschaft erwähnt ist.

Wenn wir annehmen, daß in der nächsten Zeit ein großes modernes Werk errichtet wird und daß die Kontrolle der Fabrik und der verschiedenen Abteilungen in die Hände von tüchtigen Chemikern gelegt wird, die eine ausreichende Schar von Assistenten zu ihrer Hilfe zur Verfügung haben, und wenn die Gesellschaft auch große und gut eingerichtete Forschungslaboratorien besitzt, in denen man eifrig an neuen Entdeckungen und Verbesserungen der chemischen Prozesse arbeitet, so fragt es sich, welche Aussicht ein solches Werk haben werde, um mit Erfolg die Konkurrenz gegenüber den bestehenden deutschen Firmen aufzunehmen und eine hervorragende Stellung in der organisch-chemischen Industrie zu gewinnen.

Bei der Beantwortung dieser wichtigen Frage muß wiederum betont werden, daß die deutschen Fabriken, mit denen die neue Gesellschaft in Konkurrenz treten muß, riesige Organisationen darstellen mit fast unbeschränkten Hilfsmitteln, und daß diese Werke sich in einer sehr günstigen Lage befinden.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst beschäftigen z. B. 350 Chemiker, 150 Ingenieure und Techniker, 600 Kaufleute und über 10 000 Arbeiter. Die Möglichkeit einer erfolgreichen

Konkurrenz mit mehreren Organisationen dieser Art, welche noch dazu zu Ringen zusammengeschlossen sind, wodurch sie noch mehr imstande sind, ihre Konkurrenten zu vernichten und sich das Monopol in der Industrie zu sichern, hängt auch unzweifelhaft vor allem von der Lage ab, in welcher sich die deutsche chemische Industrie nach dem Kriege befinden wird. Wenn wir annehmen, daß die deutschen Gesellschaften ebenso erfolgreich arbeiten werden als vorher oder schnell ihre frühere Leistungsfähigkeit wiedergewinnen werden, so glaube ich, daß wir darauf vorbereitet sein müssen, daß wir mindestens einige Jahre hindurch nicht imstande sein werden, erfolgreich gegenüber Organisationen in Konkurrenz zu treten, welche Jahre zu ihrer Entwicklung und derzeitigen Vollendung gebraucht haben. Viele unter uns meinen, daß man zur Verhinderung der Unterbietung und anderer unfairer Konkurrenzmethoden durch die Regierung das neue Unternehmen mindestens zehn Jahre hindurch besonders schützen müsse, indem man einen Einfuhrzoll von mindestens 25 % auf alle deutschen Farben und anderen organischen Produkte legt. Ich muß gestehen, daß ich diese Ansicht oder auch ein zeitweiliges Einfuhrverbot für die einzig mögliche Lösung der Schwierigkeit halte. Wenn man aber finden sollte, daß eine derartige Politik zur Trägheit und Beharren beim Alten führen sollte, und daß die Fabriken nach jenen Schutzjahren sich nicht im Sinne der technischen Leistungsfähigkeit und Erfindungskraft entwickelt haben, so würde die Regierung dann wenigstens das befriedigende Gefühl empfinden können, daß sie alles getan habe, um die Industrie zu fördern.

Ein Mißerfolg scheint kaum denkbar, falls man den Weg der Forschung betritt und falls man die Fabrik gut durchgebildeten Chemikern überläßt; wenn aber das Unternehmen in die Gewalt von Geschäftsleuten gerät, die sofort für ihre Ausgaben einen Ertrag wünschen und nicht einige Zeit hindurch warten wollen, und die auch kein Verständnis für die Bedeutung wissenschaftlicher Kontrolle besitzen, so könnte in diesem Falle auch kein Schutzzolltarif den Zusammenbruch abwenden. Wir werden natürlich alle die folgenden Ereignisse mit dem größten Interesse verfolgen und hoffen, daß das neue Unternehmen Erfolg haben und England wenigstens ein Zehntel jenes Reichtums zurückbringen werde, mit dem die organisch-chemische Industrie verknüpft ist.

XVIII.

Englische Bestrebungen zur Begründung einer eigenen Zuckerindustrie.

(Nach den Berichten der Londoner Sektion der Society of Chemical Industry vom 1. Februar und 1. März 1915, die im Heft 7 des „Journal of the Society of Chemical Industry“ vom 15. April 1915, S. 316—320, wiedergegeben sind.)

I. I. Eastick schlug die folgende Resolution vor: „Nach der Ansicht der Versammlung, welche die Londoner Sektion der Society of Chemical Industry repräsentiert, solle der Vorstand der Gesellschaft die Regierung bitten, Schritte zu ergreifen, welche eine dauernde Produktion und eine leistungsfähige Raffination des Zuckers innerhalb des britischen Weltreiches gewährleisten und gleichzeitig den Verbrauch der Bevölkerung zu sichern imstande sind.“

Er sagte, daß er fest davon überzeugt sei, daß genügend Raum für Rübenzucker und Rohrzucker und für alle englischen Kolonien vorhanden sei; handle es sich doch um ein Geschäft im Werte von 18 Mill. £, das man an sich reißen könnte.

Leider sind früher keinerlei gemeinsame Bemühungen im britischen Weltreich unternommen worden, um einen durchführbaren Plan, welcher den Interessen des ganzen Reiches dienen würde, aufzustellen. Jetzt wäre aber etwas Derartiges notwendig, wenn die Zuckerversorgung der Konsumenten zu einem normalen Preise gesichert werden sollte. Der gegenwärtige Preis stellte sich als eine enorme Steuerbelastung für den Konsumenten und Produzenten dar. Zucker wäre das einzige Nahrungsmittel, in welchem die englischen arbeitenden Klassen durch den Krieg mehr geschädigt seien als ihre Feinde. Man sei von Deutschland und Österreich für eine jährliche Zuckerversorgung von $1^1/_4$ Mill. Tonnen abhängig geworden. Diese Zuckermenge bildete die Hauptmenge der englischen Versorgung. Die Angaben des Handelsamtes zeigten, daß 80 % des in England eingeführten Zuckers Rübenzucker vom Kontinent wären und nur 20 % auf Rohrzucker entfielen. Von dieser Menge käme außerdem nur ein sehr kleiner Teil auf die englischen Kolonien.

Im Konkurrenzkampf mit der Industrie feindlicher Länder würden sie in vielen Fällen durch Patente aus dem Felde geschlagen, aber in der Zuckerindustrie käme so etwas nicht in Frage. Die englischen und schottischen Ingenieure stellten die besten Maschinen für die Zuckerindustrie her. Die Landwirte hätten erfolgreiche Experimente mit dem Zuckerrübenanbau gemacht. Ihre Rohrzuckerfelder könnten sich ohne Schwierigkeit stark und schnell ausdehnen. Ein jedes Kulturvolk mit einem passenden Klima, mit Ausnahme der Türkei und Persiens, habe erfolgreich die Versorgung mit Zucker innerhalb seines Herrschaftsgebietes durchführen können; warum sollte das nicht auch bei dem britischen Weltreich möglich sein? Sie müßten sich jetzt sofort mit der Versorgungsfrage beschäftigen. Selbst wenn sie in wenigen Monaten wieder in friedlichem Verkehr mit dem Kontinent ständen, würde es lange Zeit dauern, bis die Rübenzuckerindustrie in voller Tätigkeit arbeiten würde. Die Fabriken in Belgien, Frankreich und Russisch-Polen wären praktisch zerstört; es gäbe noch einige wenige Werke, die arbeiteten, aber es würde eine lange Zeit erfordern, bis man wieder zu normalen Zuständen käme.

Er glaube fest daran, daß es wünschenswert und leicht sei, in England mit Gewinn Rübenzucker herzustellen. Man habe auch bis jetzt keine hohe Steuer auf den Zucker gelegt, obwohl die Anglo-Niederländische Gesellschaft 3 Jahre lang in Tätigkeit gewesen sei.

Kapitän Courthope, Mitglied des Parlaments, unterstützte die Resolution und stimmte den Ausführungen des Vorredners durchaus bei. Der Verbrauch Englands an Rübenzucker allein stelle einen Wert von rund 20 Mill. £ oder noch mehr pro Jahr dar und entstamme einer landwirtschaftlichen Produktion, die jährlich über 1 Mill. Acres in Anspruch nehme. Die Fabrik zu Cantley wurde vor drei Jahren durch die Anglo-Niederländische Zuckergesellschaft erbaut, und dieses Unternehmen wurde sehr stark vom Kontinent finanziert. Man habe drei Jahre lang gearbeitet und mit vielen unvorhergesehenen Schwierigkeiten zu tun gehabt, aber er hoffe, daß man jetzt auf dem besten Wege dazu sei, die Industrie dauernd und erfolgreich zu begründen.

Man habe auch den Widerstand der Landwirte zu überwinden, die abgeneigt seien, eine neue Kultur in Angriff zu nehmen. Es wäre aber gerade vom landwirtschaftlichen Standpunkt aus besonders wichtig, daß die Rübenzuckerindustrie sich in England ausbreite. In diesem Falle würde fraglos auch eine erhebliche Vermehrung des der landwirtschaftlichen Kultur erschlossenen Gebietes stattfinden. Der

Landwirt habe aber seine Gewinn- und Verlustrechnung nicht nach dem Ergebnis der Ernte eines einzigen Jahres anzustellen, sondern für einen Wechsel von vier Jahren oder einer anderen Periode. Es gäbe kaum einen Fall, wo Weizen nicht einen gewissen Gewinn liefere, aber es gäbe Tausende von Fällen, wo der Gewinn aus dem Anbau von Weizen, Hafer oder Gerste so gering sei, daß er vollkommen beseitigt würde durch die Ernteergebnisse der folgenden Fruchtart, die mit dem Weizen abzuwechseln habe. Hierfür eigne sich am besten die Zuckerrübe. Er sage nicht, daß die Rübe mit sehr großem Gewinn angebaut werden könne, aber jedenfalls liefere sie doch immerhin einen Gewinn. Der Anbau von Zuckerrüben erfordere auch eine weit größere Verwendung von Kunstdünger als es bei anderen Pflanzen notwendig sei. Ein erheblicher Teil dieses Kunstdüngers bliebe jedoch nach der Rübenernte als noch nicht ausgenutzter Dünger in dem Boden und befördere die Erzielung günstiger Ernteergebnisse beim Anbau der nächsten Kultur. Das habe man bei den Gerstenernten im Osten gesehen, welche man nach den Zuckerrüben, die man für die Cantleyfabrik angebaut hatte, geerntet habe. Ein weiterer erheblicher Vorteil sei die Notwendigkeit in der Zuckerrübenkultur, den Boden weit tiefer zu bearbeiten als sonst. Der Untergrund sollte bis zu einer Tiefe von 14 Zoll durchgearbeitet werden; außerdem bedingte die Zuckerrübenkultur eine starke Durchlüftung des Bodens infolge der langen Wurzeln, welche die Zuckerrübe nach allen Seiten ausstrecke.

C. Sandbach Parker sprach ebenfalls zugunsten der Resolution und betonte, daß alle tropischen Besitzungen Englands geeignete Ländereien für die Gewinnung von Rohrzucker besäßen. Die englische Industrie bedürfe einer billigen Versorgung mit Rohrzucker, und zwar einer Versorgung, welche nicht künstlicherweise billig sein sollte und daher auch unter Umständen künstlich verteuert werden könne, die vielmehr von Natur billig sein sollte und sich auf ein ausreichendes Gebiet stütze. Es müßten die verschiedenen englischen kolonialen Hilfsquellen entwickelt werden, denn dadurch könne gleichzeitig auch die Konkurrenz starke Preisschwankungen verhindern. Amerika habe vor vielen Jahren den Vorteil eingesehen, den die Entwicklung einer eigenen Zuckerproduktion biete, und die wunderbare Entwicklung in Kuba seit dem spanisch-amerikanischen Krieg zeigte die Wirkung dieser Einsicht. In diesem Jahr erwarte man in Kuba eine Zuckerernte von über $2^1/_2$ Mill. Tonnen, während die Ernte zur Zeit des spanisch-amerikanischen Krieges auf 250 000 Tonnen zurückgegangen war. England könne ganz dasselbe tun. Er habe erfahren, daß es unmöglich wäre, die Zuckerindustrie in England oder in

den englischen Kolonien derartig zu entwickeln, daß sie den englischen Markt versorgen könne, wenn man nicht eine Sicherheit dafür biete, daß auf dem englischen Markt nicht infolge fremder Exportprämien der Überschuß anderer Produktionsländer zu außerordentlich billigen Preisen abgesetzt werden könne und dadurch die neue Produktion von vornherein vernichtet würde. Alle Konkurrenten Englands hätten ihre eigenen Märkte durch hohe Schutzzollmauern vor der fremden Konkurrenz gesichert. Sie verlangten von ihren eigenen Abnehmern ihre bestimmten Preise, und sie produzierten in sehr großem Maßstabe, wodurch sich die Produktionskosten verbilligten und sie imstande seien, den Überschuß ihrer Produktion zu billigen Preisen zu exportieren, während England, das einzige Land, abgesehen von der Türkei und Persien, sei, das den Zucker steuerfrei ließe. Die Zuckerproduzenten in den englischen Kolonien seien in den letzten 35 Jahren praktisch vom englischen Markt ausgeschlossen gewesen. Er habe vorgeschlagen, daß man einen Vorzugszoll für sie einrichten solle, der zwischen dem Einfuhrzoll von ausländischem Zucker und dem Einfuhrzoll für Zucker englischer Provenienz liegen solle. Sein Gedanke wäre, daß sie eine ähnliche Steuer einführen sollten wie in dem südafrikanischen Krieg, nämlich einen Zollsatz von $^1/_2$ d pro Pfund, und daß die englischen Kolonien dadurch einen besonderen Vorzug genießen sollten, daß immer noch eine geringe Zollspannung gegenüber der Zuckerproduktion Englands bestände. Er glaube, daß die Schwierigkeiten, mit denen die Rübenzuckerindustrie in England jetzt zu kämpfen habe, die Hilfe der Regierung erfordere, um die Industrie derart zu begründen, daß sie in Zukunft auch eine genügende Rentabilität aufzuweisen habe.

W. T. Chadwin, Sekretär des British Sugar Beet Council, sagte, daß jährlich 2 Mill. Tonnen Zucker in England verbraucht würden, so daß die gesamte Menge Zucker, welche die Rübenzüchter in England herstellen könnten, außerordentlich gering sei. Man habe keinerlei Aussicht dafür, 2 oder 3 Mill. Acres für den Zuckerrübenbau nutzbar zu machen. Man könne eine ausreichende Menge herstellen, die den Markt sichern könne, und die vielleicht auch dazu beitragen würde, den Preis herabzusetzen. Gegenwärtig betrage die Zunahme im Zuckerverbrauch der Welt jährlich ungefähr $^3/_4$ Mill. Tonnen, und der Gesamtverbrauch an Zucker verdopple sich in 20—30 Jahren. Das bedeute, daß sie weit davon entfernt seien, jedes Jahr $^1/_2$ Mill. Acres der gegenwärtigen Jahres-

produktion neu zur Verfügung stellen zu können. Von diesem Standpunkt aus glaube er, daß sie anfangen sollten, ihren eigenen Zucker zu gewinnen. In den letzten Jahren habe Frankreich, welches einst große Mengen Zucker nach England exportierte, praktisch aufgehört, ein Ausfuhrland zu sein. Deutschland dagegen exportierte drei Viertel oder noch mehr seiner gesamten Produktion. In den letzten Jahren habe Deutschland aber seinen Zuckerverbrauch mehr als verdoppelt und seinen Exportüberschuß auf ein Drittel ermäßigt. Rußland habe niemals große Zuckermengen nach England exportiert: er glaube, daß Rußland in 5 Jahren nur 140 000 Tonnen ausgeführt habe, und daß dies auch nur geschehen sei, als die Preise anormal hoch waren. Er glaube demnach, daß der Überschuß der Produktion, welcher den Preisdruck auf dem englischen Markt verursache, mit der Zeit verschwinden würde. Gleichzeitig stimme er ganz der Ansicht bei, daß England sich einen kräftigen Markt sichern solle. Er glaube, daß man einen Vorzugszoll, wie ihn Parker vorgeschlagen habe, erlangen könnte, so lange, bis die englische Zuckerindustrie kräftig genug entwickelt sei. Er glaube, daß die Fabrikanten den Zucker in England ebenso billig herstellen könnten, wie es auf dem Kontinent möglich sei.

Auf den Antrag von Dr. Ormandy wurde die Diskussion auf den 1. März vertagt.

In dieser Sitzung, welche unter dem Vorsitz von Professor Hodgkinson stattfand, sagte Dr. W. R. Ormandy, daß im Jahre 1890 der Zuckerpreis in Deutschland ungefähr 5 d pro Pfund für kleine Mengen betragen habe. Das bedeute nach seiner Ansicht, daß, während der Zuckerrübenanbau in Deutschland entwickelt wurde und die Zuckerrübe erst 7—8 % kristallisierbaren Zucker gegenüber 17—18 % in der Jetztzeit lieferte, das deutsche Volk für die Entwicklung dieser Industrie große Opfer bringen mußte. Anderseits konnten zahlreiche Industrien, welche England zu großer Bedeutung gebracht hat, wie die industrielle Herstellung von Jam, Kakes, Zuckerwaren usw., nicht in Deutschland zu ihrer vollen Entwicklung gelangen, weil die Engländer den deutschen Zucker zu einem Preise erhielten, der nur den vierten Teil dessen betrug, was die deutsche Bevölkerung dafür zahlen mußte. Dadurch wurde aber England der Hauptkonsument für Zucker in der Welt. Der Durchschnittsverbrauch von Zucker pro Kopf der Bevölkerung in England betrug 110 g pro Tag, d. h. ungefähr ein Viertel der Gesamtmenge an Kohlehydraten, die für die menschliche Ernährung

im Durchschnitt notwendig sind. Wenn die deutsche Nation gewillt wäre, 5 d für das Pfund Zucker zu bezahlen, damit England dafür nur $1^1/_4$ d zu bezahlen habe, so könne man sich dieses Opfer des deutschen Volkes zu unseren Gunsten durchaus gefallen lassen. Mit einer Bevölkerung von 40 Millionen könnten wir auch nicht alles durchführen, was ein 80-Millionen-Volk täte. Aus diesen Gründen habe eine Arbeitsteilung stattzufinden, und die Frage sei, ob der Zuckerrübenanbau eine der lohnendsten Aufgaben darstelle oder nicht. Herr Courthope hätte vergessen, eine Reihe weiterer Vorteile anzuführen, welche mit dem Zuckerrübenanbau in Verbindung ständen, wie z. B. die Möglichkeit, erhebliche Mengen von Kalisalzen aus der Schlempe zu erhalten, und die Gewinnung von Alkohol aus den Rückständen zu einem sehr billigen Preise.

Dr. E. I. Roussel sagte, daß alle Versuche, welche man in Rothamsted oder anderswo mit dem Zuckerrübenbau gemacht habe, deutlich gezeigt hätten, daß man die Zuckerrübe mit Erfolg in England anbauen könne, und zwar zu dem Preise, welchen die Fabriken anböten, nämlich 25 sh pro Tonne. Aber es bestände die Schwierigkeit, ausreichende Mengen an Saisonarbeitern zu erhalten. Der Hauptvorteil des Zuckerrübenbaues bestände in der größeren Abwechslung, welche er dem landwirtschaftlichen Betriebe brächte, und vor allem in dieser Tatsache liege seine Bedeutung für die deutsche und französische Landwirtschaft. Es würde eine verhältnismäßig einfache Aufgabe sein, Zuckerrüben zu züchten, und es würden große Vorteile für die englische Landwirtschaft dadurch entstehen, daß man eine neue Kultur allgemein aufnähme. Aber die Schwierigkeit bestände darin, daß eine Zuckerfabrik eine sehr große Rübenversorgung erfordere und nur im großen betrieben werden könne. Infolge der Verkehrsschwierigkeiten müßten die Felder nahe der Fabrik liegen, und die Landwirte müßten sich zur Hebung dieser Kultur vereinigen, um eine möglichst große Produktion zu erzielen. Der Landwirt könne die Zuckerrübe wohl anbauen, solange es sich um eine Nebenkultur handle, aber keinerlei umfangreiche Versuche hätten bis jetzt bewiesen, daß es sich lohne, die bisherigen Hauptprodukte zugunsten der Zuckerrübe aufzugeben. C. S. Orwin aus Oxford habe kürzlich gezeigt, daß in Norfolk die Kosten des Zuckerrübenanbaues sich auf etwa 21 sh pro Tonne stellten. Die Fabrikanten bezahlten 25 sh, so daß ein Gewinn von 4 sh

übrig bleibt. Nimmt man an, daß pro Acre 10 Tonnen geerntet werden, so stellt sich der Gewinn auf 2 £ pro Acre, was nicht viel sei und vor allem nicht genüge, irgend jemand dazu zu veranlassen, eine Arbeit aufzugeben, die er verstände, und dafür eine Arbeit aufzunehmen, die er nicht verstände. Was die Möglichkeit, Zuckerrüben auf Ödland zu züchten, angehe, so wären solche Gebiete schwer zu erschließen; im allgemeinen seien nur diejenigen Ländereien als Ödland zu bezeichnen, die von niemand als geeignet gehalten würden, auf ihnen Ackerbau zu treiben. Eine Prüfung der Bodenarten der Landgemeinden zeigte, daß das Land, welches man der Allgemeinheit überlassen habe, nur derartig beschaffen gewesen sei, daß auf ihm in früheren Zeiten nichts geerntet werden konnte. In den Zeiten der Napoleonischen Kriege war der Weizenpreis auf über 100 sh pro Quarter gestiegen, und der Selbstkostenpreis des Weizens betrug kaum mehr als 40 sh. Unter diesen Umständen lag die Versuchung, neues Land für den Anbau zu gewinnen, sehr nahe. Der landwirtschaftliche Wert von Ödländereien kann aus der Tatsache ersehen werden, daß man selbst in jenen Zeiten extrem hoher Weizenpreise nicht daran gedacht hat, diese Gebiete der Kultur zu erschließen. Wer im Besitze von Ödländereien wäre, könne dieselben für die Jagd benutzen oder für irgendeinen unbedeutenden Zweig der Landwirtschaft zur Verfügung stellen. Wenn er aber versuchte, daraus ertragreiches Land zu erhalten, so müßte er auf eine Rente rechnen, welche mindestens so groß wäre wie das Doppelte von zwei früheren Erntejahren und außerdem noch ausreichend sein müßte, um seine besonderen Aufwendungen wieder einzubringen.

Dr. L. T. Thorne sagte, daß er große Sympathie für die Resolution im allgemeinen habe, daß aber die Diskussion darauf hinausgegangen sei, in England selbst künstlich eine große Zuckerindustrie großzuziehen. Die Zuckerrübe könne aber nur auf wirklich guten Böden angebaut werden, denn im anderen Falle würde die Bearbeitung des Bodens weit mehr kosten, als der Wert der angebauten Rüben betrage. Weiter müsse eine Zuckerfabrik, um rentabel zu sein, im großen betrieben werden und ihr Rohmaterial aus nicht zu weiter Entfernung von der Fabrik beziehen können. In Deutschland, Holland, Rußland und Frankreich, wo sich die Zuckerindustrie gut entwickelt habe, seien weite Strecken für diese Kultur besonders geeigneter Ländereien vorhanden. In England gäbe es etwas Derartiges nicht. Vielleicht wären gewisse Landstriche in Lincolnshire und Teile von Suffolk dafür geeignet, aber auch diese

Gebiete wären nicht so ausgedehnt und für den erfolgreichen Rübenbau im großen nur wenig geeignet. Auf dem Kontinent würde in den Zuckerrübengebieten mit der Kultur alle drei Jahre gewechselt und in den meisten Fällen alle vier Jahre, so daß drei- bis viermal so viel Land angebaut sein müßte, um die Menge Zuckerrüben zu liefern, die in einem Jahre für die wirtschaftliche Arbeit der Fabrik erforderlich seien. Außerdem wären die klimatischen Bedingungen in England weniger günstig als auf dem Kontinent. Die Zuckerrübe verlange unbedingt eine ausreichende Menge Sonnenlicht zum Wachstum und genügend Feuchtigkeit. Ersteres wäre aber bei dem englischen Klima nicht vorhanden. Die Rübenzuckerindustrie auf dem Kontinent bringe auch nicht so viel Geld ein, wie man annehme. Sie habe sich sehr stark auf Kosten der Einwohner der verschiedenen Länder infolge der Steuergesetzgebung entwickelt. Die Kosten für raffinierten Zucker vor 15 bis 16 Jahren stellten sich innerhalb einer halben Meile Entfernung von der Fabrik auf 6 d pro Pfund, und der gleiche Zucker war zur selben Zeit auf dem Londoner Markt zu $1^3/_4$ d erhältlich. Man habe daher lange Zeit die Industrie künstlich großgezogen. In den großen preußischen Rübenbaugebieten würde eine sehr intensive und auf wissenschaftlicher Grundlage beruhende Kultur für die verschiedenen Anbauprodukte betrieben. In Deutschland habe man auch Arbeiter, die daran gewöhnt seien, vom landwirtschaftlichen Betrieb in den Fabrikbetrieb überzugehen, ein Wechsel, zu dem man in England durchaus keine Neigung habe, und den man nur sehr schwer herbeiführen könne. Ferner käme auch noch in Betracht, daß die Zuckerfabriken Futtermittel für die Viehzucht lieferten und gerade diese sorgsame und verständnisvolle Kombination der Industrie habe in Deutschland zu jenen großen Erfolgen geführt, allerdings auch auf Kosten der Einwohner dieses Landes. Er meine deshalb, daß die Bedingungen in England einen wirtschaftlich erfolgreichen Anbau und die Gewinnung von Rübenzucker nicht gestatten würden. Er zweifle, ob man selbst imstande sei, die Produktionskosten aufzubringen, wo Frankreich und Deutschland so viel für die Rübenzuckerindustrie ausgegeben haben. Anderseits könne man die Rohrzuckerindustrie in vielen englischen Gebieten derartig steigern, daß man imstande sein würde, den Bedürfnissen des britischen Weltreichs Genüge zu leisten.

Professor H. E. Armstrong beantragte, die Resolution von der Tagesordnung abzusetzen. Er glaube, daß die Gesellschaft nicht kompetent dafür wäre, eine solche Resolution zu unterstützen. Es wäre nämlich keine Resolution chemischen Charakters, sondern es handle sich um eine rein ökonomische und politische Frage und um eine Frage der Zweckmäßigkeit. Wenn sie sich mit derartigen Dingen beschäftigten, so müßten sie mit äußerster Umsicht vorgehen.

Es sei nicht nachgewiesen worden, daß es möglich sei, in England Zuckerrüben anzubauen und Rübenzucker zu gewinnen und dabei die Arbeiterschwierigkeiten zu überwinden oder einen zweckmäßigen Gebrauch von den Nebenprodukten zu machen. Nur durch Ausnutzung der Nebenprodukte ließe sich die Zuckerindustrie auf dem Kontinent mit Erfolg durchführen. Es wäre kein Vergleich möglich zwischen Deutschland und England. Deutschland habe ganz recht, wenn es Rüben baue, um Zucker zu erhalten, und man müßte das dort so lange machen, wie man nicht Länder besitze, in denen man mit Erfolg Zuckerrohr anbauen könne. Auch Frankreich sei in einer ganz verschiedenen Lage. In beiden Ländern sei es möglich, die Zuckerrübe von Jahr zu Jahr mit Erfolg anzubauen. Diese Länder besäßen ein Festlandklima, während wir in England ein Seeklima hätten. In England war man sich niemals darüber klar, wie groß der Prozentgehalt an Zucker in der Rübe sein würde; die Zuckerrübe gelange stets in den Reifezustand und fange dann an, weiter zu wachsen, so daß die Ausbeute an Zucker stark herabgehen könnte, wenn man sich nicht beeile, die Ernte in einem passenden Moment vorzunehmen.

Nachdem er die Zuckerindustrie in Südamerika, in Queensland, in Java und in Indien studiert habe, sei er definitiv zu dem Ergebnis gekommen, daß in den britischen Besitzungen der Zucker nur in den Tropen gewonnen werden sollte, und daß es bei Arbeitsverhältnissen, wie sie in England selbst beständen, ganz unwirtschaftlich sein würde, wenn sie sich mit dem Zuckerrübenanbau beschäftigten. Sie müßten sich dabei auch stets darüber klar sein, daß der wirtschaftliche Gewinn dieser Fabrikation sehr gering sei, und daß sie daran nichts Wesentliches ändern könnten. Es unterliege keinem Zweifel, daß man auch in der englischen Landwirtschaft andere Pflanzen anbauen könne, und zwar mit weit größerem Erfolge, als wenn sie Zuckerrüben bauten, wenn sie nur nicht so konservativ seien. Er glaube, es wäre zweckmäßig gewesen, wenn eine derartige Resolution vorgebracht worden wäre, nachdem man sich mit dieser Frage eingehend beschäftigt

habe, um dann auf die Regierung einwirken zu können. Wenn man sich aber scheue, einen gewissen Zwang auf die Landwirtschaft auszuüben, so würde man schließlich zu einem ähnlichen Mißerfolg auf dem Gebiet der Zuckerversorgung kommen, wie er in der Frage der Teerfarbenindustrie erfolgt sei. In Indien sei die Zuckerindustrie noch sehr rückständig, und es unterliege keinem Zweifel, daß die Produktion weit größer sein könne. Java stelle $1^1/_2$ Mill. Tonnen pro Jahr her, aber Java habe eine Bevölkerung von über 30 Millionen, und ein Arbeiter erhalte täglich nur 5 d, das wären Verhältnisse, unter denen es möglich sei, Zucker zu gewinnen. Die Ernte in Java wäre im ganzen eine gute, die Fabriken würden verständig geleitet und wären gut eingerichtet, und die Landwirte bemühten sich jetzt, bessere Ergebnisse durch Verwendung verbesserter Varietäten von Zuckerrohr usw. zu erhalten. Aber in Indien wäre nichts Derartiges bis jetzt geschehen, hier würde der Zucker hauptsächlich nach den Methoden der Eingeborenen gewonnen, und man habe keinerlei Anhalt dafür, wie groß die Produktion Indiens sein könnte. Es wäre unzweifelhaft eine große Aufgabe für die indische Regierung, wenn sie die Zuckerindustrie heben würde.

Aus den verschiedenen Gründen, die er angeführt habe, schiene es ihm unmöglich, gegenwärtig die vorliegende Resolution zu unterstützen, und er stelle daher die „Vorfrage", mit anderen Worten, er wünsche, daß die Resolution abgesetzt würde.

Nach einigen unwesentlichen Bemerkungen von T. C. Cloud und E. I. Boake bemerkte W. Reid, daß seiner Ansicht nach das englische Klima das beste der Welt sei. Die Zuckerrübenbauer auf dem Kontinent hätten unter manchen Mißständen zu leiden. Als er in Schlesien gewesen sei, wo viel Zuckerrübenbau getrieben würde, sei ein unerwarteter Frost eingetreten, und man habe große Anstrengungen gemacht, die Zuckerrüben noch vor Abend hereinzubekommen. Er glaube, daß die Zuckerrübe ursprünglich ein Wurzelgewächs sei, welches an der Meeresküste wüchse und daher an Feuchtigkeit gewöhnt sei.

C. Sandbach Parker sagte, daß die europäische Zuckerindustrie in Ländern ohne besondere natürliche Vorteile gewachsen sei, und zwar allein durch die Bemühungen der verschiedenen Regierungen auf dem Kontinent, und er könne nicht glauben, daß diese Länder von der Schaffung dieser Industrie Nachteile gehabt hätten. Im Gegenteil, er wäre davon überzeugt, daß sie große Vorteile daraus gezogen hätten, und daß das britische Weltreich nur Nutzen davon haben könnte,

wenn es eine ähnliche Politik innerhalb seiner Reichsgrenzen annehmen würde.

Bezüglich der Rübenzuckerindustrie in England halte er es für etwas sehr Bedenkliches, wenn man den Landwirten sage, sie sollten Zuckerrüben an Stelle von Getreide bauen. Es käme auch noch die Frage des Kapitals in Betracht, das für die Errichtung von Zuckerfabriken erforderlich sei, und das bedinge bei weitem die größten Ausgaben. Es würde schwer sein, die Kapitalisten dazu zu veranlassen, ihr Geld hierfür herzugeben, wenn die Möglichkeit bestände, daß die Landwirte nicht imstande sein würden, das notwendige Rohmaterial zu liefern. Wenn England eine billige Zuckerversorgung brauche, so müßte man seiner Ansicht nach die Zuckerindustrie innerhalb des Reiches fördern und dadurch bewirken, daß das Reich selbst zu den zuckerproduzierenden Ländern gehöre. Man habe zu bedenken, ob nicht jetzt eine besonders günstige Gelegenheit vorhanden sei, die Ausdehnung einer in verschiedenen Teilen des englischen Weltreiches bestehenden Industrie zu unterstützen. Er glaube, daß man innerhalb des englischen Kolonialreiches den Zucker ebenso billig und ebenso gut wie in anderen Teilen der Welt gewinnen könne. Was noch fehle, sei die Einwirkung auf die Kapitalisten, mehr Geld in die notwendigen Fabriken hineinzustecken, denn die Zuckerproduzenten könnten kaum eher darauf rechnen als die Farbstoffabrikanten, das notwendige Kapital zu finden, wenn sie nicht im voraus wüßten, daß sie nach dem Ende des Krieges nicht der gleichen Konkurrenz ausgesetzt wären, mit der sie vor dem Kriege zu kämpfen hatten.

Dr. Bernard Dyer sagte, er glaube nicht, daß die Förderung des Rübenanbaues den englischen Landwirten große Schwierigkeiten bereiten würde, denn es wären dazu keinerlei grundlegende Änderungen im Betriebe notwendig, abgesehen von der Arbeit zu einer bestimmten Jahreszeit. Hinsichtlich der Ödländereien betonte er, daß man die Menge kulturfähigen Landes vermehren solle, um Zuckerrüben anzubauen. Die englischen Landwirte bauten alle vier Jahre einmal Zuckerrüben an, so daß ein Viertel ihres Gebietes in jedem Jahre mit Rüben angebaut sei. Die Frage sei nun, ob es sich nicht empfehlen würde, auf geeigneten Ländereien Zuckerrüben nicht nur nebenher anzubauen, sondern an Stelle der Rüben für die Zuckerindustrie verschiedene Futterrüben anzubauen. Wie Dr. Thorne bereits gesagt habe, sei der Rübenanbau auf dem Kontinent eng mit dem Molkereiwesen verbunden. Es gäbe viel Ländereien in England, wo vorzügliche Zuckerrüben angebaut werden könnten. Die Frage wäre nur, ob sich der Anbau wirtschaftlich lohnen würde. Er glaube aber nicht, daß der Landwirt abgeneigt sein würde,

sich dem verstärkten Rübenanbau zu widmen, wenn er in der Lage sei, die Rüben an eine nahegelegene Fabrik abzusetzen.

Der Antragsteller Eastick sagte, daß die Diskussion darauf hinausgelaufen sei, ob man den Zuckerrübenbau in England fördern solle oder nicht. In seiner Resolution habe er aber das ganze Reich in Betracht gezogen, er glaube jedoch nicht, daß irgendeine andere Gesellschaft in England in derart unparteilicher Weise sich mit der Frage beschäftigen könne, weil unter ihnen alle Industriezweige vertreten seien.

Der Antrag Armstrong wurde dann mit 25 gegen 7 Stimmen angenommen, und der ursprüngliche Antrag war dadurch erledigt.

(Die ganze Diskussion hat jedenfalls gezeigt, daß man in England sich ernsthaft mit der Frage beschäftigt, wie man sich von Deutschland und Österreich in bezug auf die Zuckerversorgung unabhängig machen könne. Wenn auch bisher diese Bestrebungen zu keinem Ergebnis geführt haben, so wäre es doch falsch, aus dem Resultat der Abstimmung in jener Versammlung allzu weitgehende Schlüsse bezüglich der dauernden Zurückstellung dieser Wünsche zu ziehen. Wie auch einige Redner bemerkt haben, bestehen gewisse Ähnlichkeiten zwischen der Behandlung des Farbstoffproblems und der Zuckerfrage. In Deutschland kann man jedenfalls auch der Entwicklung des englischen Zuckerproblems ruhig entgegensehen, denn die Lösung dieser Frage dürfte ebensowenig in dem von der englischen Chauvinistenpresse gewünschten Eiltempo erfolgen, wie die praktische Lösung des Farbstoffproblems. Der Übersetzer.)

XIX.

Die Herstellung von Laboratoriumsglaswaren in England.

(Aus „The Chemical Trade Journal“ vom 17. April 1915, p. 351—352.)

Der Vorstand des Institute of Chemistry hat einen Bericht veröffentlicht, welcher eine Zusammenfassung der Arbeiten enthält, die das Komitee für wissenschaftliche Glasuntersuchungen angestellt hat. Dieses Komitee wurde im Oktober 1914 gebildet und erhielt die Aufgabe, Untersuchungen vorzunehmen, um geeignete Vorschriften herauszufinden, die den Fabrikanten gratis überlassen werden sollten, damit diese imstande wären, die Fabrikation von Laboratoriumsglasapparaten vorzunehmen und eine unabhängige Industrie zu begründen. Die Bedeutung dieser Arbeit für zahlreiche Industriezweige und besonders auch für die Produktion von Kriegsmaterial liegt auf der Hand.

Das Komitee setzte sich zusammen aus Prof. Raffael Meldola, dem Präsidenten des Instituts, Bertram Blount, Otto Hehner, Prof. Herbert Jackson, Walter C. Hancock und T. R. Merton. Bei der ersten Sitzung berichtete Prof. Jackson, daß er gemeinsam mit T. R. Merton bereits Versuche im Kings College zu London unternommen habe, um die gleiche Aufgabe zu lösen, und daß er und seine Mitarbeiter bereit seien, die Ergebnisse ihrer bisherigen Arbeiten bekanntzugeben und ihre Untersuchungen in der vom Komitee bestimmten Richtung fortzusetzen.

Seitdem hat man sich ununterbrochen mit diesen Fragen beschäftigt, um folgende Probleme zu lösen:

1. um Rezepte auszuarbeiten für alle Gläser, die zu Laboratoriumszwecken gebraucht werden und

2. um den Einfluß verschiedener Bestandteile auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gläser festzustellen. Die Arbeit wurde dann noch auf jene Gläser ausgedehnt, die für Bergwerkslampen benutzt werden, und zwar wurde diese Aufgabe auf Veranlassung des Home Office mit übernommen. Ferner erstrecken sich die Untersuchungen auf Glas, welches zur Herstellung von Flaschen dienen soll, in denen die pharmazeutischen und medizinischen Produkte für den Armeebedarf

aufbewahrt werden. Das Komitee hat auch Untersuchungen über englische und französische Laboratoriumsglaswaren angestellt und darüber berichtet.

Das Komitee hat ferner viele Glasproben, die zu verschiedenen Zwecken dienten, untersucht. Analysen sind von den Herren Blount, Hancock und Hehner ausgeführt worden. Es hat sich jedoch ergeben, daß Mischungen, welche mit den analytischen Ergebnissen übereinstimmten, nicht immer eine befriedigende Ware lieferten. Die Analysen dienten jedoch zur Ausführung synthetischer Versuche, und neuerdings haben sich einige komplizierte Analysen von Gilbert J. Alderton unter der Aufsicht von Blount als besonders wertvoll erwiesen. Abgesehen von den Analysen wurde die ganze Arbeit fast vollständig im Kings College von Prof. Jackson und Merton ausgeführt. Die Arbeit hat auch ein sorgfältiges chemisches Studium der Silikate, Aluminate, Borate in ihrer Beziehung zur Herstellung von Gläsern gebracht. Ein ausführlicher Bericht über diese Versuche wird zu gegebener Zeit veröffentlicht werden.

Bis jetzt hat das wissenschaftliche Untersuchungskomitee 11 Glasrezepte für verschiedene Zwecke mitgeteilt, die auf den Ergebnissen von etwa 400 Versuchsschmelzen beruhen. Diese Versuchsschmelzen wurden mit Mengen angestellt, die genügten, Stäbe auszuziehen und kleine Glasgefäße zu erblasen. Außerdem wurde eine sehr große Zahl von Versuchen unternommen, um den Einfluß der verschiedenen Zusätze kennen zu lernen. Kein Rezept ist veröffentlicht worden, ohne daß die Proben eingehenden Prüfungen unterworfen wurden, um die Eignung des Glases für die Zwecke festzustellen, für die man die Gläser zu gebrauchen beabsichtigt. Ferner kann man mit berechtigtem Vertrauen sagen, daß die vorgeschlagenen Mischungen in einer Glasfabrik gute Ergebnisse liefern werden. Auch die Frage der am besten geeigneten Temperaturen ist sorgfältig studiert worden und soweit man beurteilen kann, deuten die im kleinen Betriebe erhaltenen Schmelzen darauf hin, daß im industriellen Großbetriebe noch weit bessere Ergebnisse erhalten werden können. Diese Ansicht hat sich auch auf Grund von Proben als berechtigt erwiesen, die man von den Fabrikanten erhalten hat, welche einige der Rezepte ausprobiert haben.

Bei der Aufstellung der Rezepte hat es sich als notwendig erwiesen, eine besondere Aufmerksamkeit dem Verhältnis basischer und saurer Bestandteile und ihrem Einfluß auf Tongefäße im geschmolzenen Glaszustand zu schenken. Es hat sich herausgestellt, daß die Rezepte

Schmelzen ergeben, in welchen der Einfluß der Bestandteile der Schmelzgefäße sehr gering ist, so daß er in vielen Fällen praktisch vernachlässigt werden kann.

Die folgenden Rezepte sind einer Anzahl von Fabrikanten mitgeteilt worden, welche ihr Interesse an dem Fortschritt dieser Untersuchungen gegenüber den wissenschaftlichen Männern, welche diese Versuche ausführten, bekundet haben.

Leicht schmelzbare Gläser, geeignet für gewöhnliche Laboratoriumswaren.

	Teile		Teile
1. Sand	67,0	2. Sand	67,0
Soda	34,2	Soda	29,0
Calciumcarbonat	11,6	Calciumcarbonat	9,6
Tonerde	6,5	Calciumfluorid	1,6
		Tonerde	8,3
		Borsäureanhydrid	2,0

Glas 1 ist ein leichtschmelzbares Glas, welches Alkali nicht leicht beim Kochen mit Wasser abgibt, sich gut mit der Glaspfeife verarbeiten läßt und nicht leicht entglast.

Glas 2 ist ein leicht schmelzendes Glas von größerem Wert. Es gibt weit schwerer Alkali ab, läßt sich ebenfalls gut verarbeiten und entglast weit schwerer als Glas 1.

Widerstandsfähiges Glas, geeignet für pharmazeutische Zwecke, Glasflaschen usw.

	Teile
3. Sand	67,0
Tonerde	10,0
Calciumcarbonat	12,5
Magnesia	0,5
Kaliumnitrat	1,0
Soda	17,0
Borsäureanhydrid	8,0

Dieses Glas steht in der Härte zwischen den weißen Gläsern 1 und 2 und den folgenden Gläsern für Verbrennungsröhren, es ist gegenüber chemischen Einflüssen sehr widerstandsfähig und widersteht auch einer wechselnden Temperatur gut. Es sollte sich daher als ein sehr brauchbares Glas für Gläser, Flaschen usw. erweisen.

Gläser für Verbrennungsröhren.

	Teile		Teile
4. Sand	68,2	5. Sand	68,2
Tonerde	6,2	Tonerde	6,2
Bariumcarbonat	8,8	Bariumcarbonat	8,8
Calciumcarbonat	13,0	Calciumcarbonat	14,2
Kaliumnitrat	4,3	Kaliumnitrat	4,3
Soda	5,5	Soda	5,5
Borsäureanhydrid	5,5	Borsäureanhydrid	5,5
Calciumfluorid	1,0		

Glas 4 ähnelt sehr dem widerstandsfähigen Jenenser Glas. Es besitzt praktisch den gleichen Schmelzpunkt und schmilzt auch mit Jenenser Glas vollkommen zusammen. Überhaupt ist es kaum von ihm zu unterscheiden bei der Verarbeitung und in bezug auf sein Verhalten bei längerem Erhitzen unter seinem Schmelzpunkt. Die Anwesenheit einer kleinen Menge Calciumfluorid erleichtert das Zusammenschmelzen der übrigen Zusätze. Der Gehalt an Soda kann auf 1,34 % reduziert werden, falls 7,93 % wasserfreier Borax an Stelle von Borsäureanhydrid verwandt werden.

Glas 5 besitzt praktisch die gleiche Zusammensetzung wie 4. Es ist aber nicht so leicht herzustellen oder zu verarbeiten, und es wird nicht so durchsichtig wie Jenenser Verbrennungsglas bei längerem Erhitzen. Ähnlich wie in Glas 4 läßt sich die Soda durch eine entsprechende Menge Borax ersetzen, der gleichzeitig auch die notwendige Menge Borsäure dem Glase zuführt.

Gläser für Bergwerkslampen.

	Teile		Teile
6. Sand	65,0	7. Sand	65,0
Tonerde	1,0	Tonerde	1,0
Calciumcarbonat	0,6	Calciumcarbonat	0,6
Arsenige Säure	2,0	Arsenige Säure	2,0
Antimonoxyd	1,0	Antimonoxyd	1,0
Kaliumnitrat	3,0	Kaliumnitrat	3,0
Soda	14,0	Wasserfreier Borax	26,68
Borsäureanhydrid	24,0	Borsäureanhydrid	5,5

Glas 6 ist ein farbloses und leicht schmelzendes Glas, welches schnellen Temperaturänderungen sehr gut widersteht, und ähnlich verhält sich auch Glas 7, welches an Stelle der zurzeit schwierig zu erhaltenden Borsäure eine große Menge Borax enthält.

Resistenzglas.

	Teile
8. Sand	65,5
Tonerde	2,5
Magnesia	5,0
Zinkoxyd	8,0
Soda	10,2
Wasserfreier Borax	13,0

Dieses Glas ist in seinem allgemeinen Verhalten fast identisch mit Jenenser Resistenzglas; es widersteht Temperaturveränderungen gut, läßt sich aber nicht gut im schmelzflüssigen Zustand verarbeiten. Es dunkelt nach und zeigt Neigung zur Entglasung. Für die Einschmelzung von Röhren in Flaschen eignet sich dieses Glas weniger. Infolgedessen wird an Stelle dieser Vorschrift mehr das Rezept für Glas 3 zu empfehlen sein, da das Flaschenglas sich auch gut mit der Glaspfeife verarbeiten läßt und chemisch ebenfalls besonders widerstandsfähig ist.

Ein weiteres Rezept für Verbrennungsröhren.

	Teile
9. Sand	72,0
Tonerde	10,0
Calciumcarbonat	11,0
Magnesia	0,5
Kaliumnitrat	3,0
Soda	11,2
Borax	7,2

Dieses Glas widersteht hohen Temperaturen und schnellen Temperaturänderungen, läßt sich gut verarbeiten und weist nicht den Hauptfehler von Jenenser Glas auf, nämlich die Leichtigkeit, mit der es allmählich nach längerem Gebrauch undurchsichtig wird. Durch einfache Änderungen dieses Rezepts kann Glas von beliebiger Härte erhalten werden. Bei den Rezepten 8 und 9 können sowohl Magnesia, als auch Zinkoxyd in Form der Carbonate zur Verwendung kommen, wobei die den Oxyden äquivalenten Mengen anzuwenden sind.

Weiche Sodagläser für Röhren und für Röntgenapparate.

	Teile		Teile
10. Sand	68,0	11. Sand	68,0
Tonerde	4,0	Tonerde	4,0
Calciumcarbonat	12,8	Calciumcarbonat	12,8
Kaliumnitrat	14,5	Kaliumnitrat	0,3
Soda	26,0	Soda	26,0

Diese Gläser lassen sich auch nach wiederholtem Erhitzen und Schmelzen leicht verarbeiten und sind in einem weiten Temperaturgebiet plastisch. Es bedarf einer Temperatur von mindestens 1400—1500°, um eine homogene Mischung zu erhalten, welche notwendig ist, wenn das Glas plötzlichen Temperaturänderungen gut widerstehen und sich leicht verarbeiten lassen soll. Glas 10, welches mehr Kaliumnitrat enthält, erscheint von den beiden Proben am besten geeignet.

Das Komitee glaubt, daß die erhaltenen Rezepte und die Arbeiten über die verschiedenen Gläser es in der Ansicht stützen, daß jetzt eine genügende Menge von Erfahrungen für die Herstellung aller wichtigen Glasarten vorliegen, die erforderlich sind zur Herstellung von Laboratoriumswaren und von Glassachen für industrielle Zwecke, die bis jetzt der Hauptsache nach aus dem Auslande hätten bezogen werden müssen.

XX.

Bericht der „British Science Guild“ über die Herstellung von optischen Instrumenten und der zu ihrer Herstellung erforderlichen Materialien.

(Aus „The Chemical News“, Bd. 111, Nr. 2889 vom 9. April 1915, p. 178—180.)

Die „British Science Guild“ hat durch ein Komitee von erfahrenen Sachverständigen die seit dem Ausbruch der Feindseligkeiten entstandenen Schwierigkeiten in der Beschaffung optischer Instrumente geprüft und der Regierung den folgenden Bericht unterbreitet, wobei sie besonders die dringende Notwendigkeit des behandelten Problems hervorhebt.

Die Versorgung mit Glas:

Allgemeines.

1. Zuerst wurde untersucht, wie sich die Konsequenzen der plötzlichen Unterbindung in der Versorgung mit deutschem optischem Glas für England stellen. Bis jetzt war England in dieser Hinsicht seit vielen Jahren immer mehr auf Deutschland angewiesen gewesen. Es wurde eine Reihe von Fragen an die führenden Firmen im Handel mit optischen Instrumenten gerichtet. Die Ergebnisse dieser Fragen sind derartig gewesen, daß die „Guild“ keinerlei Befürchtungen bezüglich der Versorgung mit optischem Glas zur Herstellung von Teleskopen, Ferngläsern und anderen Instrumenten zu äußern brauchte. Unter diesem Gesichtspunkt scheint keine besondere Notwendigkeit dafür vorzuliegen, in die bestehenden Verhältnisse einzugreifen, obwohl die Versorgung mit englischem Glas nicht immer der Menge nach ausreichend gewesen ist und in Fällen, wo schnelle Lieferung verlangt worden ist, sich mancherlei Verzögerungen herausgestellt haben.

Der Vertreter von „Chance Brothers“, der Mitglied des oben erwähnten technischen Komitees war, hat dem Komitee versichert, daß seine Firma seit dem Ausbruch der Feindseligkeiten die Leistungsfähigkeit ihrer Fabrik erheblich vermehrt, in Wahrheit vervierfacht hat, und daß

sie auch weiterhin bereit ist, ihre Anlagen für die Herstellung von optischem Glas weiter auszudehnen.

Photographie und Mikrographie.

2. Bezüglich der Herstellung von photographischen und mikrographischen Linsen liegt die Sache anders. Die Bedürfnisse der mit dieser Fabrikation beschäftigten Fabriken liegen nicht so klar zutage wie in dem Fall der oben erwähnten Instrumente. Um neue und bedeutende Entwicklungsmöglichkeiten zu erleichtern, ist es notwendig, daß die Fabrikanten von Linsen eine größere Menge von Gläsern zur Verfügung haben, als sie bisher in England hergestellt werden. Es ist weiter notwendig, daß größere Vorräte gehalten werden, als es jetzt bei den verschiedenen Glassorten üblich ist. Die „Guild" ist daher der Ansicht, daß bei längerer Abschneidung der deutschen Zufuhr ernsthafte Unbequemlichkeiten entstehen werden. Die für photographische Zwecke erforderliche Menge Glas ist sehr bedeutend und die „Guild" glaubt, daß es zweckmäßig sei, die Aufmerksamkeit der Behörden auf diese günstige Gelegenheit für eine bedeutungsvolle Entwicklung der englischen Glasindustrie zu lenken. Eine Schwierigkeit besteht allerdings, nämlich eine mangelhafte Versorgung mit reinen Bariumverbindungen.

Die Unzulänglichkeit der Beschaffung verschiedener Glassorten.

3. Im allgemeinen reicht die Menge englischer Gläser, welche auf dem Markt angeboten werden, nicht für alle Bedürfnisse von Fabrikanten optischer Instrumente aus, und zwar gilt das besonders für manche moderne Zweige. Während die führende englische Firma nur 20—30 Typen von Gläsern aufweist, führt die führende deutsche Firma in ihren Listen etwa 70 Typen auf, und sie besitzt von allen diesen Sorten ein ausreichendes Lager. Ein Bariumglas mit hoher Refraktion und niedriger Dispersion soll in England schwierig erhältlich sein.

Wissenschaftliche Untersuchungen.

4. Die Frage nach der Anstellung wissenschaftlicher Forschungen zur Förderung der Produktion von optischem Glas ist sorgfältig geprüft worden, und es haben sich eine Reihe von Schwierigkeiten ergeben. Es scheint, daß die Anstellung wissenschaftlicher Forschungen auf einzelnen

Gebieten sehr wertvolle Ergebnisse liefern würde. Hierzu gehört vor allem die Auffindung geeigneter feuerfester Materialien, die auch bei den hohen Schmelztemperaturen sich widerstandsfähig gegenüber den Glasmischungen erweisen und vor allem keinerlei Verunreinigungen an das Glas abgeben. Diese Untersuchung würde wahrscheinlich langwierig und kostspielig sein, und sie sollte daher am zweckmäßigsten von dem „National physical Laboratory" ausgeführt werden, da hierdurch auch gewisse Einzelheiten bei der Herstellung von optischem Glas während dieser Versuche studiert werden könnten.

Behördliche Glasprüfung.

5. Ferner stellt sich die „Guild" auf den Standpunkt, daß es für Industrie und Handel mit Glasapparaten sehr vorteilhaft sein würde, wenn die Gelegenheit zur behördlichen Prüfung optischer Konstanten benutzt und die Untersuchung der relativen Absorption von Glasproben durch das „National physical Laboratory" ausgeführt werden könnte.

Die Zukunft. Die Erziehungsmöglichkeiten als eine Frage von größter Dringlichkeit.

6. Schon vor dem Ausbruch der Feindseligkeiten war man sich darüber klar, daß die Ausbildung in der technischen Optik und die Möglichkeiten, hier Verbesserungen zu schaffen, gänzlich unzureichend wären. Es wurde nachgewiesen, daß nicht nur einige der gegenwärtigen Schwierigkeiten in der Versorgung mit optischem Glas wahrscheinlich vermindert werden könnten, sondern daß die Produktion von optischen Instrumenten für nationale Zwecke vergrößert werden würde, und daß auch der Handel mit optischen Instrumenten großen Nutzen davon hätte, wenn derartige Ausbildungsmöglichkeiten wesentlich erweitert würden. Das technisch-optische Komitee der „Guild" wurde ursprünglich Anfang 1914 eingerichtet zu dem Zwecke, die Notwendigkeit eines Instituts für technische Optik und die zu seiner Errichtung notwendigen Schritte zu erwägen und in geeigneter Zeit ein Gutachten darüber abzugeben, welches in dem Jahresbericht der „Guild" 1914 S. 31—34 veröffentlicht wurde. Das Komitee hatte weiterhin an das Exekutivkomitee der „Guild" auf der Juliversammlung berichtet, und der Bericht wurde mit wenigen Änderungen angenommen und ist weiter unten wiedergegeben.

7. Als das Komitee für technische Optik nach den Ferien wieder zusammentrat, hatten andere Fragen, die im Augenblick weit dringender

waren, vorzugehen. Bei der Prüfung dieser neuen Fragen hat sich wieder mit aller Deutlichkeit gezeigt, daß die Erziehungsfrage von höchster Bedeutung auch für die Gegenwart ist.

Die „Guild" empfiehlt daher:

a) Es sollen bessere Einrichtungen am „National physical Laboratory" zur Prüfung von Glasproben auf ihre physikalischen und optischen Eigenschaften geschaffen werden, und der Direktor des Instituts soll sich dieser Frage widmen.

b) Es sollen sobald als möglich Einrichtungen geschaffen werden, um in dem Institut oder anderswo die Untersuchungen, welche für die Herstellung von optischem Glas Bedeutung haben, auszuführen.

c) Es sollen ferner so schnell als möglich Schritte unternommen werden, um dem vorläufigen Bericht des Komitees der „Guild" für technische Optik ein besonderes Gewicht zu geben und Einrichtungen für systematische, wissenschaftliche und manuelle Ausbildung in der technischen Optik zu schaffen; die „Guild", welche wohl weiß, daß eine jede Ausbildung Zeit erfordert, betont daher vor allem die Dringlichkeit dieser Frage und die Notwendigkeit der Organisation in der optischen Ausbildung, die sofort in Angriff genommen werden sollte.

Vorläufiger Bericht bezüglich der Errichtung eines Instituts für technische Optik vom 14. Juli 1914.

Die „British Science Guild" überlegt seit einiger Zeit, wie der unzureichenden Versorgung und dem unbefriedigenden Zustand des technischen Betriebs auf optischem Gebiet in England abzuhelfen sei. Die Frage wurde dem Institut durch Sir Thomas Barlow, den früheren Präsidenten des Royal College of Physicians, in einer Mitteilung an den Präsidenten der „Guild" vorgelegt und wurde von dem Exekutivkomitee für so wichtig gehalten, daß ein besonderes Komitee gebildet wurde, um darüber zu beratschlagen. Das besondere Komitee hat nun den folgenden Bericht erstattet.

Die Errichtung eines derartigen Instituts ist seit einigen Jahren erörtert worden, und man war allgemein der Ansicht, daß die Errichtung zweckmäßig sei aus wissenschaftlichem, industriellem und nationalem Gesichtspunkt heraus, um so mehr als die Notwendigkeit und die Dringlichkeit für ein Eingreifen immer mehr hervortrat.

Das „London County Council", welches sich mit dieser Frage sehr eingehend beschäftigt hat, hat sich nicht dazu verstanden, aus seinen Mitteln das Anfangskapital von etwa 40 000 £ für die Errichtung und

Ausstattung des Instituts zu bewilligen, obwohl ein Platz bereits für diesen Zweck durch die Leitung des Northampton Polytechnic Institute bereits im Jahre 1908 gekauft worden war. Das Finanzkomitee des Councils ist der Ansicht, daß der ganze Plan von so allgemeiner nationaler Bedeutung sei, daß es nicht angemessen sein würde, den Londoner Steuerzahlern die ganzen Kosten aufzubürden. Man kann jedoch annehmen, daß wenn die Frage der Kapitalsaufwendung gelöst werden würde, die Weiterführung des Instituts durch den Board of Education des Londoner County Council und durch Gebühren von Studierenden sichergestellt werden könne. Als ein weiterer Grund, diese Angelegenheit zu beschleunigen, kann noch darauf hingewiesen werden, daß die Leitung des Northampton Polytechnic Institute nicht in der Lage sein wird, die schwere Last der Hypothekenzinsen für das oben erwähnte Kaufgeld und ebenso die Amortisation des Kapitals noch längere Zeit zu tragen.

XXI.

Die Unterstützung der wissenschaftlichen Erforschung industrieller Arbeiten durch die englische Regierung.

(Nach einer offiziellen Mitteilung des „Board of Trade“ vom 7. Mai 1915, die im Journal of the Society of Chemical Industry vom 15. Mai 1915, Seite 459—460, wiedergegeben ist.)

Eine vereinigte Deputation der Royal Society und der Chemical Society wurde vom englischen Handelsminister und vom Unterrichtsminister im Handelsministerium am 6. Mai empfangen. Die Deputation wurde geführt von Sir William Crookes. Sie bestand aus den Herren Prof. A. W. Crossley, Dr. H. J. H. Fenton, Dr. M. O. Forster, Prof. W. H. Perkin, Prof. W. J. Pope, Prof. Artur Schuster, Prof. A. Smithells, Prof. J. F. Thorpe und Herrn E. W. F. Harrison als Vertreter der Royal Society. Die Chemical Society war vertreten durch Dr. Alexander Scott, Prof. F. G. Donnan, Prof. Percy F. Frankland, Prof. J. C. Philip, Sir William A. Tilden und Dr. Samuel Smiles. Ferner waren noch anwesend der Präsident der Society of Public Analysts A. Chaston Chapman, Prof. G. G. Henderson, der Präsident der Society of Chemical Industry Prof. Jackson und Herr Edward W. Voelcker, als Vertreter des Institute of Chemistry.

Prof. Perkin, Sir William Tilden, Prof. Frankland, Prof. Pope und Dr. Forster sprachen zugunsten der Denkschriften, welche die Royal Society und Chemical Society der Regierung zur Unterstützung der chemischen Industrie überreicht hatten, und über die Schritte, welche man ergreifen müsse, um die Lage der Industrie in England und ihre Rentabilität zu verbessern. Die Vortragenden lenkten die Aufmerksamkeit auf die Tatsache hin, daß der verhältnismäßig unbefriedigende Stand gewisser Industrien in England dem Mangel an Verständnis dafür zuzuschreiben sei, daß die moderne Industrie, um Erfolg zu haben, auf wissenschaftlicher Grundlage beruhen müsse. Sie wiesen ferner auf den Mangel an Zusammengehörigkeitsgefühl zwischen Industriellen und Wissenschaftlern hin und auf die ungenügenden wissenschaftlichen Kenntnisse und die mangelhafte Wertschätzung der Wissenschaft über-

haupt seitens des großen Publikums im allgemeinen und tadelten vor allem auch den Mangel an Organisation unter den verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie.

Die Deputation erbat die Hilfe der Regierung, welche die wissenschaftliche Forschungsarbeit zur Lösung industrieller Probleme unterstützen solle, für die Verknüpfung engerer Beziehungen zwischen Fabrikanten und den wissenschaftlichen Arbeitern und Lehrern Sorge tragen und vor allem auch einen nationalen chemischen Beirat ins Leben rufen solle.

Der Handelsminister Runciman antwortete, daß das Handelsministerium in vollem Umfang die Tatsache würdige, daß der industrielle Fortschritt des Landes in hohem Grade von der zweckmäßigen Verwendung der Dienste der Gelehrten abhänge, und daß er auch die Notwendigkeit einsehe, für eine gute Ausbildung einer weit größeren Anzahl von industriellen Chemikern, als jetzt zur Verfügung ständen, Sorge zu tragen. Auch halte er es durchaus für notwendig, daß ein engeres Zusammenarbeiten zwischen Industriellen und Wissenschaftlern herbeigeführt würde. Der Krieg habe die Schwäche unserer Stellung auf verschiedenen wichtigen Gebieten gezeigt und er empfinde unbedingte Sympathie mit den allgemeinen Ansichten, welche die Deputation vorgetragen habe. Die Vorschläge derselben würden auch sorgfältige und wohlwollende Beachtung finden.

Der (inzwischen aus dem Amte geschiedene) Unterrichtsminister Pease bemerkte, daß die besonderen Probleme, worauf die Deputation aufmerksam gemacht habe, dem Unterrichtsministerium bereits seit einiger Zeit vorlägen, und daß ein Plan im Prinzip gebilligt worden sei, wonach weitere Hilfen seitens der Regierung zur Förderung der wissenschaftlichen Erziehung und industrieller Forschungen gewährt werden sollten. Obwohl die gegenwärtig zur Verfügung stehenden Fonds nicht sehr groß wären, so würden sie doch, wie er hoffe, ausreichen, um eine Organisation sobald als möglich zu schaffen, deren Bereich in Zukunft noch ausgedehnt werden könnte. Ferner sprach auch er seine Wertschätzung des Anerbietens von Hilfe und Rat aus, welches die Mitglieder der Gesellschaften der Regierung gemacht hätten.

Der Text der Denkschrift, welche von der Royal Society überreicht wurde, ist im folgenden wiedergegeben:

Denkschrift an den Herrn Premierminister über die Entwicklung der chemischen Industrie.

Der Präsident und der Vorstandsrat der Royal Society haben kürzlich über den Zustand gewisser Zweige der chemischen Industrie

in England, wie er durch die Wirkung des Krieges offenbar geworden ist, Beratungen gepflogen. Diese Industriezweige sind von der größten Bedeutung für die Nation; sie liefern Produkte, welche in zahlreichen verschiedenen Industrien gebraucht werden, und zwar auch zur Herstellung von Waffen und Munition, so daß auch von ihnen die Zukunft großer Arbeiterscharen abhängt. Wir sehen, daß die Regierung bereits frühzeitig die Schwierigkeiten vorausgesehen und aus diesem Grunde einen Beirat zugezogen hat, der zur Unterstützung des Board of Trade nach verschiedenen Richtungen wertvolle Arbeit geleistet hat.

Als Vertreter der Wissenschaft in England betonen wir besonders nachdrücklich, daß die hauptsächlichsten Ursachen für die verhältnismäßige Rückständigkeit gewisser Industriezweige die folgenden sind:

1. Man hat nicht begriffen, daß zum erfolgreichen Betriebe der modernen Industrie eine wissenschaftliche Grundlage und wissenschaftliche Forschung unbedingt erforderlich ist.

2. Es fehlt an einer näheren Beziehung zwischen den Vertretern der Technik und der Wissenschaft.

3. Der Board of Trade hat sich bereits bemüht, die Fabrikanten und Kaufleute und die Konsumenten in verschiedenen in Betracht kommenden Industriezweigen zusammenzubringen. Es ist aber nötig für die zukünftige Wohlfahrt des Landes und für die dauernde Behauptung von solchen Industrien, wie sie in England infolge des Krieges geschaffen werden, daß eine dauernde zentrale und nationale Organisation gebildet werden müsse. Wir hoffen, daß die Regierung die notwendigen Schritte unternehmen werde, und wir legen diese Sache der Regierung besonders ans Herz, weil es sich um eine Frage von höchster Dringlichkeit handelt, und weil wir als eine Vertretung von Wissenschaftlern wissen, daß etwas mehr erforderlich ist als die Errichtung von Komitees mit beschränkter Wirkungsdauer. Es wird allgemein zugegeben, daß die fremden Industrien, welche England überflügelt haben, und andere, welche uns zu überflügeln drohen, dadurch entstanden sind, daß sie über ein halbes Jahrhundert hindurch auch praktisch anerkannt haben, welche Wichtigkeit die wissenschaftliche Forschung für die Industriellen besitzt. Wenn, wie wir glauben, dieser Grundsatz in England nicht die genügende Beachtung gefunden hat, so wird doch die gegenwärtige Krise unzweifelhaft dazu führen, daß verständigere Ideen sich Bahn brechen und wir haben volles Zutrauen, daß ein neuer Aufschwung in England unter der Führung der Regierung auch einen höchst bedeutungs-

vollen Einfluß auf die Zukunft der neu errichteten Industrien haben werde.

Es ist nicht unsere Aufgabe, einen ausgearbeiteten Plan zu formulieren, um die Vorschläge dieser Denkschrift in die Praxis überzuführen, aber es gibt sicherlich eine ganze Reihe von besonderen Gründen, welche dazu zwingen, die ganze Sache jetzt vorzutragen. Einer dieser Gründe ist, daß das Beratungskomitee, welches bereits vom Board of Trade eingerichtet worden ist, den Kern für eine derartige dauernde Organisation enthält, wie sie unserer Ansicht nach notwendig ist, um auch in Zukunft die Stellung der chemischen Industrie Englands gegenüber der fremden Konkurrenz ungeschwächt zu erhalten. Dieses Komitee, welches jetzt eine Reihe von chemischen Sachverständigen aus verschiedenen Industriezweigen enthält, könnte wohl zu einem größeren ständigen Komitee erweitert werden, ähnlich wie die Handelsabteilung, welche zum Vorteil der Kaufleute neuerdings gegründet worden ist. Ein weiterer Grund für die Hervorhebung dieser Forderungen in der Gegenwart besteht darin, daß mit Rücksicht auf die Lage einiger chemischer Industriezweige die Chemiker Englands allgemein der Ansicht sind, daß es aus nationalen Gründen unbedingt notwendig sei, daß die neuen Wege unverzüglich beschritten werden sollten. Wenn eine Organisation, wie wir sie vorschlagen, ins Leben treten würde, so haben wir Grund zu glauben, daß die Dienste und die Laboratorien der chemischen Mitglieder dieser Gesellschaft soweit als irgend möglich zur Verfügung der Regierung stehen werden, wenn es sich um irgendwelche Ratschläge handelt, und auch wenn es nötig erscheint, Untersuchungen auszuführen, welche die Fabrikanten zur Lösung bestimmter Probleme wünschen.

Wir wagen zu hoffen, daß diese Denkschrift wohlwollend aufgenommen werden wird, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Viele Zweige der Industrie, welche auf die chemische Industrie des Auslands angewiesen waren, sind durch den Krieg sehr stark in Mitleidenschaft gezogen worden. Die Entwicklung dieser Industrien in England erfordert ein weitgehendes Zusammenarbeiten der Sachverständigen und eine wesentliche Vermehrung in der Zahl der chemischen Forscher, um den Fortschritt zu beschleunigen und auch die dauernde Behauptung der neuen Industriezweige nach Beendigung des Krieges zu gewährleisten.

2. Ein ständiger Beirat, der die ersten Chemiker Englands umfassen muß, steht bereits jetzt zur Verfügung in Form einer Organisation, welche bereit ist, in der gegenwärtigen mißlichen Lage der Nation zu helfen. Wir glauben, daß dieses Komitee bei passender Verstärkung seiner Mit-

glieder den Kern einer Organisation bilden kann, wie wir sie vor Augen haben.

3. Man darf glauben, daß, falls die Regierung ein derartiges Komitee von Chemikern, das dem Board of Trade angegliedert werden könne, offiziell unterstütze, das Vertrauen der Fabrikanten in einer Weise gewonnen werden würde, wie es bis jetzt niemals der Fall gewesen sei. Durch Verbesserungen in den Beziehungen zwischen Fabrikanten und sachverständigen Beratern ließe sich sicherlich die Nachfrage nach fachmännischer Beratung wesentlich steigern, und aus dieser Tatsache würde die chemische Industrie Englands erheblichen Nutzen ziehen.

Der Präsident und der Vorstandsrat der Royal Society möchten besonders versichern, daß die Dienste ihrer Mitglieder zur Verfügung der Regierung stehen, wie sie bereits stets gestanden haben. Zu der Überreichung dieser Denkschrift sind sie nur veranlaßt worden durch den Wunsch, die Interessen großer und wichtiger Industrien, die besonders unter dem Kriege gelitten haben, zu fördern. Es liegt außerhalb des Arbeitsgebietes und der Machtmittel der Gesellschaft, die eine rein wissenschaftliche Organisation darstellt, irgend eine gesetzliche Oberaufsicht eines Planes zu verlangen, wie er vorgeschlagen werden mag, um Handel und Industrie zu fördern. In Anbetracht der hervorragenden Wichtigkeit und der Notwendigkeit, daß eine engere Beziehung zwischen den Sachverständigen und den Führern der Industrie herbeigeführt wird, betonen sie aber ganz besonders dringend gegenüber der Regierung, daß man den Gegenstand dieser Denkschrift ernsthaft in Erwägung ziehen solle.

XXII.

Die Wissenschaft und der Staat.

(Aus „Chemical News“ Bd. 111, S. 108, vom 26. Februar 1915.)

An den Herausgeber der „Chemical News“.

Sehr geehrter Herr!

Kurze Zeit nach dem Ausbruch des Krieges schien eine Zeitungskorrespondenz, an der sich viele Schriftsteller beteiligten, zu dem Ergebnis zu kommen, daß nach der allgemeinen Anschauung in England die Ausnutzung wissenschaftlicher Methoden und die Stellung, welche man Männern der Wissenschaft gewähren müsse, bisher nicht in der richtigen Weise von seiten der Regierung oder des Publikums gewürdigt worden sei. Seit dem Anfange des Krieges scheint in der Tat die öffentliche Meinung sich dieser Ansicht völlig angeschlossen zu haben, soweit man wenigstens aus den Äußerungen von in der Öffentlichkeit stehenden Leuten, Beamten und Zeitungskorrespondenten schließen kann. Die folgende Annonce in den „Chemical News“ zeigt aber jene eigentümliche Art der Würdigung, welche in Regierungskreisen der wissenschaftlichen Arbeit gegenwärtig zuerkannt wird:

Aufsichtsbehörde des Königlichen Arsenals zu Woolwich.

Es wird sofort ein Hilfsassistent für einige Zeit als Chemiker verlangt.

Die Bewerber müssen eine vollständige gute Ausbildung in organischer und anorganischer Chemie besitzen und zuverlässige Analytiker sein. Besitzer eines Universitätsgrades oder Mitglieder des Institute of Chemistry haben den Vorzug.

Gehalt (wages) 2 £ 6 d pro Woche.

Bewerbungen mit genauer Beschreibung des Bildungsganges unter Beifügung von nicht mehr als drei Zeugnissen sind zu richten an den Chief Inspector des Royal Arsenal zu Woolwich.

Glaubt der Chief Inspector wirklich im Ernst, daß ein durchgebildeter Chemiker nicht mehr wert ist als den Wochenlohn (das Wort wages ist im allgemeinen für den Lohn von Arbeitern gebräuchlich), den er anbietet, und von dem noch 4 d pro Woche Versicherungsbeiträge in Abzug zu bringen sind?

Bedenkt er, daß diese Art Leute, die er verlangt, unter allen Umständen wenigstens fünf oder sechs Jahre damit verbracht haben, die notwendigen technischen Fähigkeiten zu erwerben, und daß sie während dieser Zeit für ihren Unterhalt auf eigene Kosten haben sorgen müssen? Man hat mir mitgeteilt, daß diese Hilfschemiker seit drei oder vier Wochen verlangt worden sind, daß sich aber kein Bewerber um den Posten gemeldet hat: daher die Annonce.

Wenn irgendwelche Bewerber sich aber doch noch dazu verstehen, so ist es sicher, daß sie, wie alle Männer der Wissenschaft englischer Herkunft, erfüllt sind von dem patriotischen Verlangen, ihrem Lande nützlich zu sein, und gewillt sind, sich auch über die offizielle Anmaßung hinwegzusetzen (to disregard official insolence). Aber es muß daran erinnert werden, wenn der Krieg vorbei ist, daß die Regierung Englands nicht fortfahren darf, wissenschaftliche Hilfe zu einem Tagelohn, der nicht einmal demjenigen eines ungelernten Lohnarbeiters entspricht, heranzuziehen, wie sie es jetzt tut.

Ich meinerseits hoffe, daß auf die Annonce kein Anerbieten erfolgt, denn es ist jetzt mehr als je notwendig, daß das große Publikum aus seinem Stande der Unwissenheit gegenüber den Leistungen und Fähigkeiten der Chemiker gerissen werden sollte.

Hochachtungsvoll
William A. Tilden.

Die Bezahlung des Chemikers.

(Aus „Chemical News", Bd. 111, S. 251, Nr. 2895 vom 21. 5. 1915.)

An den Herausgeber der „Chemical News".

Mein Herr! Nach allem, was in der Gesellschaft der Technologen gesagt und diskutiert worden ist, worüber in der letzten Nummer der „Chemical News" berichtet ist (vgl. S. 134), kann man wohl mehr Taten und weniger Worte erhoffen, die den industriellen Chemiker und Technologen auf einen besseren Stand bringen, daß er als Fachmann und nicht als Kommis, Schreiber oder Maschinenschreiber behandelt wird. Die Bezahlung ist heutzutage knapp genug, aber seit Beginn des Krieges begannen die

chemischen Fabrikanten noch weniger zu zahlen. Jedenfalls beachten sie den Fingerzeig in der Regierungsannonce, die einen Chemiker für 2 £ und 6 d per Woche suchte. Sicher wird die Sachlage jetzt kritisch, wenn der Schreiber dieses Briefes kaum 3 £ per Woche erhalten kann, nach 20jähriger Tätigkeit in verschiedenen Werken, und ihm dann noch zugemutet wird, allerhand Kleinigkeiten auszuführen, die mit seinem Beruf nichts zu tun haben.

Ich bin usw.

Ein Verblüffter.

XXIII.

Der Krieg und die amerikanische chemische Industrie.

Von

William H. Nichols.

(Nach einem Vortrag vor der American Association for the Advancement of Science aus „Chemical Trade Journal“ vom 13. März 1915, S. 235—236.)

Nach den Angaben der Zeitungen sollte man annehmen, daß die chemische Industrie in den Vereinigten Staaten sich noch im Stadium der Kindheit befinde und es kaum verdiene, ernsthaft in Betracht gezogen zu werden. Diejenigen, welche diese Dinge nicht kennen, sind geneigt, ohne weiteres zuzugeben, daß fast alle europäischen Länder uns weit voraus sind in der Menge der Produktion und in der Geschicklichkeit, auf wirtschaftliche Weise zu produzieren. Eine Betrachtung des 13. Zensusberichts der Vereinigten Staaten erscheint aber geeignet, wenigstens einige dieser Anschauungen als irrtümlich zu erweisen. Unter der Bezeichnung „Chemikalien und verwandte Produkte“ werden neun Hauptabteilungen unterschieden. Der Wert der Produktion jeder einzelnen Abteilung in 1000 Dollars stellte sich 1909 wie folgt:

Farben und Firnisse	125 000
Chemikalien im allgemeinen	117 000
Düngemittel	104 000
Explosivstoffe	40 000
Farbstoffe und Extrakte	16 000
Schwefelsäure, Salpetersäure, Mischsäuren	10 000
Holzprodukte (mit Ausnahme von Harz und Terpentin)	10 000
Ätherische Öle	2 000
Lampenruß, Knochenkohle	2 000

Die obenerwähnten Werte werden in 2140 Unternehmungen gewonnen, die ein Kapital von 483 Mill. Dollars besitzen und 88 000 Personen beschäftigen. Der Zensus erwähnt jedoch nicht, daß die Vereinigten Staaten mehr Schwefelsäure nach dem Kontaktprozeß

herstellen als irgendein anderes Land und vielleicht mehr als alle übrigen Länder zusammengenommen. Der Bericht zeigt ferner, daß der Kapitalsgewinn in der chemischen Industrie nicht so groß ist wie in anderen Zweigen der amerikanischen Industrie. Das hängt mit den hohen Baukosten der Fabriken zusammen, den häufigen Umbauten, die infolge des Fortschrittes der Wissenschaft notwendig werden, und wohl auch mit einer manchmal sinnlosen Konkurrenz unter den Werken selbst.

Wir Amerikaner sind stolz darauf, Fortschritte in der Fabrikation gemacht zu haben, und haben Vertrauen auf das, was bei uns entstanden ist. Mit Rücksicht auf den enormen Verbrauch an verschiedenen Rohmaterialien, die Amerika zur Verfügung hat, wird eine Betrachtung desjenigen, was wir getan haben, zeigen, daß wir trotz allem Vertrauen zu unseren Leistungen doch noch beschämt darüber sein müßten, daß wir es nicht noch viel besser gemacht haben.

Von den Rohmaterialien der chemischen Industrie besitzt Amerika im Überfluß billige Phosphate, Salz, Kupfer, Schwefel, Kohle, Holz, Bauxit und Zink. Hierzu kommen noch, und zwar als unsere wertvollsten Hilfskräfte, unsere chemischen Hochschulprofessoren, die, wie ich sicher bin, im gegebenen Falle unendliche Dienste leisten könnten, und zwar zum dauernden Nutzen der Welt und ihrer selbst. Andererseits müssen wir einen großen Teil unseres Schwefels in der Form von Pyrit einführen, ebenso fast alle Kalisalze, Zinn, Nickel und Salpeter. Wir haben große Vorräte an Stickstoffverbindungen, die wir uns aus tierischen Rohstoffen und aus Kohle zunutze machen. Aber die große Versorgung der Zukunft liegt noch in der Luft. Diese Versorgungsquelle hat sich jedoch bis auf die Gegenwart als ziemlich schwer zugänglich erwiesen. Natürlich muß auch sie zu unserem Vorteil gesichert werden, aber bis jetzt ist es noch nicht ganz klar, wie das geschehen kann trotz der bedeutenden Arbeit, die man auf diesem Gebiet geleistet hat. Es ist das eines der großen Probleme, welche der Chemiker, der Ingenieurchemiker und der Elektriker lösen müssen, denn in verhältnismäßig wenigen Jahren werden die chilenischen Salpeterlager, obwohl sie noch sehr groß sind, erschöpft sein.

Da die Verbündeten (d. h. der Dreiverband) die See beherrschen, so hat der Krieg keines der chemischen Rohmaterialien sehr stark in Mitleidenschaft gezogen, mit Ausnahme von Kalisalzen. Diese Salze sind übrigens sehr weit in verschiedenen Formen in Amerika verbreitet, aber dort, wo konzentriertere Vorkommen vorhanden sind, sind sie un-

zugänglich, und dort, wo sie zugänglich sind, können sie nicht ohne kostspielige Fabrikanlagen gewonnen werden, die wahrscheinlich unrentabel sein werden, sobald die deutsche Versorgung wieder erfolgen kann. Eine der wichtigsten chemischen Industrien ist die Kunstdüngerindustrie. Ein vollständig wirkendes Düngemittel erfordert jedoch Kali. Wenn während der Dauer des Krieges nicht genügende Mengen von Kalisalzen zu erhalten sind, um die gewohnten Düngemittel herzustellen, so glaube ich, daß das kein ganz besonders großes Unglück bedeuten würde. Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß die Propaganda für den Kaliverbrauch viel zu weit gegangen ist, und daß auch weniger Kali im Boden ohne großen Nachteil verwandt werden kann. Unter allen Umständen werden wir durchaus imstande sein, große Mengen an Phosphorsäure und stickstoffhaltigen Düngemitteln herzustellen, und wenn wir eine Zeitlang uns mehr oder weniger auf die eigenen Kaliquellen des Bodens verlassen, so werden wir darunter nicht allzu stark zu leiden haben.

Mit einigen Ausnahmen hat der Krieg die chemische Industrie derart beeinflußt, daß verschiedene Zweige ihre Produktion haben erhöhen können. Hierzu gehört vor allem die Fabrikation von rauchlosem Pulver und anderen Kriegsmaterialien. Einige Produkte der chemischen Großindustrie, die mit Schwierigkeiten der Materialversorgung zu tun hatten, sind im Preise sehr stark gestiegen, aber im allgemeinen hat die chemische Industrie keinerlei Fortschritte in bezug auf die Preise infolge des Krieges gemacht. Da der amerikanische Bedarf gesunken ist, so ist auch in manchen Fällen eine Minderung der Gewinne zu konstatieren, die jedoch nicht von langer Dauer sein wird. Ich glaube, daß die Industrie Amerikas in kurzer Zeit einen starken Aufschwung nehmen wird, und daß dann alle Chemikalien stark verlangt werden dürften.

Noch mehr hat man in der letzten Zeit über einen Teil der chemischen Industrie gesprochen, der bisher in den Vereinigten Staaten nicht so tief Wurzel gefaßt hat wie andere Zweige der Industrie. Ich meine die organisch-chemische Industrie, die sich auf die Destillationsprodukte des Steinkohlenteers gründet. Viele haben sich darüber gewundert, weshalb die amerikanischen Chemiker nicht auch hier vorgegangen und an die Stelle der fremden Fabrikanten getreten sind, um die Textil- und anderen Industrien mit Farbstoffen zu versorgen. Diese Leute verstehen aber nicht die Größe und die Kom-

plziertheit dieser Frage. Vor wenigen Jahren gab es in den Vereinigten Staaten nur Bienenkorbkoksöfen, und alle Nebenprodukte der Steinkohlendestillation gingen verloren. Erst in den letzten Jahren hat man Nebenproduktanlagen errichtet und auch verschiedene Nebenprodukte gewonnen. Zuerst wurde natürlich das Ammoniak ausgenutzt und zuletzt die Produkte der Destillation des Teers. Man glaubte vielfach, daß der Teer aus amerikanischen Kohlen nicht geeignet wäre, um als Grundlage für die Herstellung organischer Chemikalien zu dienen. Einer der größten Produzenten in Deutschland hat mir gesagt, daß es ganz sicher wäre, daß die amerikanische Kohle für diese Zwecke nicht geeignet sei. Der Zweck dieser Information war wahrscheinlich der, mir irgendwelche Gedanken in dieser Hinsicht ausreden zu wollen, aber da diese Anschauung von einem Geschäftsmann und nicht von einem wissenschaftlichen Chemiker ausgesprochen wurde, so glaubte ich ihm zwar, fragte mich aber, ob sie auch wahr wäre.

Ich kann jedoch sagen, daß es lange Zeit auch ganz unmöglich war, nach Ansicht einer maßgebenden Autorität in der Zementindustrie, Portlandzement in den Vereinigten Staaten herzustellen, und doch kann diese Ansicht ebenso zurückgewiesen werden, da sie von der Anschauung ausgegangen ist, daß diese Dinge für Amerika nicht passen. Ich habe auch die gleiche Behauptung in bezug auf Soda und Ätznatron gehört, und trotzdem stellen diese Produkte sehr wichtige Artikel unserer Industrie dar, und für lange Zeit haben wir es nicht mehr nötig, diese Produkte aus dem Ausland zu beziehen.

Trotz der Schwierigkeiten wurden einige schüchterne Schritte unternommen, zum Teil, wie ich gestehe, nur aus Neugier, um zu erfahren, ob es wirklich wahr wäre, daß unsere Kohlen nicht auch jene Schätze enthielten, die sie besitzen sollten. Man kam in der Tat zur Gewinnung eines Anilinöls bester Qualität.

Was sich nun ereignete, ist aber wert, besonders bemerkt zu werden. Sobald das amerikanische Anilinöl zum Verkauf auf dem Markte erschien, ging der Preis unter die Gestehungskosten zurück. Ein Zollsatz von 10 %, den der Kongreß bestimmte, als ein Kompromiß zwischen Sachverständigenurteil und Parteigeist, wurde sofort von den ausländischen Fabrikanten aufgenommen, und der Preis wurde noch niedriger. Sie sehen, auf der anderen Seite des Atlantik glaubt man an Kooperation. Hier glauben unsere Gesetzgeber, daß wir uns gegenseitig durch unsere Konkurrenz vernichten, und betrachten Kooperation als eine der sieben Todsünden. Der niedrige Preis für Anilinöl stand in keinem Verhältnis zu seinen Kosten. Er wurde einfach herab-

gesetzt infolge einer Verabredung, um die junge amerikanische Industrie zu entmutigen. Und so geschah es auch.

Viele Vorschläge sind gemacht worden, um die Teerfarbenindustrie in Amerika zu ermutigen, vor allem ein hoher Schutzzoll und Änderungen im Patentgesetz. Ein hoher Zolltarif dürfte wahrscheinlich nicht zustande kommen, obwohl mancherlei dafür spricht, daß ein hoher Tarif günstige Vorbedingungen für die Errichtung mancher Industriezweige bringen und auch die Gewinne der bestehenden Werke vermehren würde. Beide Aussichten erscheinen ja recht wünschenswert.

Die Frage der Änderung des Patentgesetzes ist aber sehr kompliziert, da es nicht so klar auf der Hand liegt, daß gute Ergebnisse bei einer Änderung der Patentgesetze erzielt werden würden. Es ist zwar wichtig, eine Teerfarbenindustrie von möglichst großer Leistungsfähigkeit zu begründen; wir müssen aber nicht so egoistisch sein, um unerwähnt zu lassen, daß andere wichtige Industriezweige bereits begründet worden sind, und daß das amerikanische Volk immer mehr lernen muß, die Rechte und Bedürfnisse des einzelnen Individuums in seinen Beziehungen zu den Rechten und Pflichten der Allgemeinheit zu betrachten.

Ein weiteres Hindernis, abgesehen vom Patentgesetz und dem Mangel eines Schutzzolls, welcher der Errichtung einer neuen Industrie in Amerika, die sich im Gegensatz zu der alteingesessenen im Ausland befindet, entgegensteht, besteht in der Mangelhaftigkeit der Antitrustgesetze, um die amerikanische Industrie gegen die systematische Dumpingpolitik des Auslandes zu beschützen, die mit Preisen arbeitet, welche wesentlich geringer sind als die Preise, die im Ausland gefordert werden, einzig und allein in der Absicht, die heimische (amerikanische) Industrie zu schädigen oder zu vernichten.

Viel ist von dem gegenwärtigen Kongreß für die Errichtung einer Handelskommission getan worden und auch für die gesetzliche Außerkraftsetzung gewisser Handelspraktiken, um diese Gesetze wirkungsvoller zu gestalten, aber im ganzen genommen erscheint die Wirkung dieser Gesetze, die im inneren Handelsverkehr so vorzüglich arbeiten, gänzlich unbefriedigend, wenn es sich darum handelt, die ausländische Einfuhr zu treffen, und zwar trotz der durchaus wertvollen Hilfe, die man von der neuen Handelskommission erwarten darf.

Die ausländischen Fabrikanten oder Importeure sind selten geneigt, Rücksicht auf den Handelsverkehr zu nehmen, wie wir ihn verstehen, oder konkurrierende Fabriken in den Vereinigten Staaten zu monopolisieren. Ganz im Gegenteil. Ihr Ziel ist, dieses Monopol zu errichten durch Zerstörung der inländischen Industrie, und eine ihrer mächtigsten Waffen hierbei, wenn man bereits festen Fuß gefaßt hat, besteht darin, die Preise unterhalb des Niveaus zu bringen, das im Ausland genügend große Gewinne auf lange Zeit ermöglicht, um die amerikanische Konkurrenz niederzuringen. Wenn unsere Konkurrenten nun den Markt für sich allein erobert haben, so können und werden sie wohl auch die Preise wieder erhöhen. Die dagegen benutzten Maßregeln und Geldbußen, die als Abschreckung für den ausländischen Fabrikanten und Importeur dienen sollten, erscheinen gänzlich unzureichend, um sie von derartigen Versuchen genügend abzuschrecken. Das schlimmste, was ihnen von dieser Handlungsweise geschehen kann, ist ein Befehl der Kommission, ihr Verhalten zu ändern, und vielleicht in manchen Fällen auch ein Prozeß, in dem sie für dreifachen Schaden verantwortlich gemacht werden, was aber schwer zu beweisen ist. Was notwendig geschehen muß, um diesen Leuten ihr Handwerk zu legen, sind als wirksame Abschreckungsmittel die Auferlegung von Geldstrafen, Einkerkerung, die Vernichtung der Waren, dreifacher Schadenersatz und möglicherweise auch die Auflösung des Unternehmens, Mittel, welche die amerikanischen Geschäftsleute dazu bewogen haben, dem Handel keinerlei Zwang aufzuerlegen, noch ein Monopol durchzuführen, noch unfaire Handlungen in der Praxis zu gestatten.

Ich glaube nicht an die treibhausartige Entwicklung von Industrien, für die wir nicht geeignet sind. Aber möge uns der Himmel bewahren vor jenen eiskalten Bedingungen, welche aus vollkommener Organisation, die gegen uns gerichtet wird, entstehen, so daß unsere wirklichen Hilfskräfte, deren wir uns in jedem Falle mit Erfolg und gern bedienen können, zu Tode erfrieren. Das kleine Anilinölexperiment, auf welches oben angespielt wurde, ist wieder aufgelebt, und sein unbedeutendes Schicksal hat sich in diesen Kriegszeiten als eine Schickung für unsere Fabrikanten erwiesen. Es ist erfreulich, hervorheben zu können, daß diese Versuche auch weiter fortgeführt werden, so daß wir hoffen können, daß es sich um eine dauernde Einrichtung handelt. Es ist sehr traurig, daß ein so schrecklicher Krieg notwendig war, um ein solches kleines Unternehmen leistungsfähig zu machen. Es sollte aber sobald als möglich vervollständigt werden durch die Entwicklung unserer Nebenproduktkoksöfen, und sobald es die Produktion an rauchender Schwefelsäure ermöglicht.

Die Einwirkungen des Krieges auf die chemische Industrie, soweit sie in den Vereinigten Staaten vorhanden ist, lassen sich im allgemeinen an ihren Wirkungen auf die Industriezweige ermessen, welche Chemikalien verbrauchen. Es ist uns jedoch sehr zum Bewußtsein gekommen, daß gewisse Industrien, die nicht in großem Umfang in Amerika bestehen, aber im Ausland vorzüglich organisiert sind, von gewaltiger Bedeutung (tremendous importance) für uns sind. Wir haben gesehen, daß dieser Zweig der chemischen Industrie das Ergebnis bewunderungswürdigen Scharfsinns, Geduld, wissenschaftlicher Forschungen und Zusammenarbeitens seit mehr als einem halben Jahrhundert gewesen ist, seitdem Perkin den ersten Teerfarbstoff in England herstellte. Eine der Lehren, welche sehr naheliegt, und vielleicht eine der wichtigsten Lehren besteht in der Notwendigkeit der Kooperation, welche in der großen Teerfarbenindustrie größere Bedeutung hat als irgendein anderer Faktor. Ich bin fest davon überzeugt, daß unsere Zukunft und unsere Erfolge als Nation in der allgemeinen Kooperation liegen — die Regierung und ihre Abteilungen müssen mit dem Fabrikanten zusammenarbeiten, der Fabrikant mit dem Arbeiter und alle zusammen für das Land und für die Welt. Und dieses Zusammenarbeiten darf sich nicht allein auf das egoistische Interesse gründen, sondern vor allem auf jene moralischen Qualitäten, welche dem Gedanken der allgemeinen Brüderlichkeit zugrunde liegen."

Wer diesen Vortrag aufmerksam durchgelesen hat, dürfte zu dem Ergebnis kommen, daß es Herrn William H. Nichols, dem amerikanischen Großindustriellen, wohl weniger um den Gedanken der „Brüderlichkeit" zu tun ist, als um die Errichtung unübersteiglicher Schranken für die Einfuhr von deutschen Chemikalien, d. h. um eine reine Geschäftsangelegenheit und nichts weiter. Daß diese Ansicht des Übersetzers aber hier nicht ohne innere Berechtigung vorgebracht wird, zeigt der Eindruck, welchen die Nicholsche Rede in England hervorgerufen hat. So heißt es in einem Briefe von Sir William Ramsay vom 5. Februar 1915, den er an Sir Charles W. Macara gerichtet hat (Chemical Trade Journal vom 13. Februar 1915, S. 148), „daß Dr. W. H. Nichols in höchst zutreffender Weise die deutschen Geschäftsmethoden im Handelsverkehr in seinem Vortrag, von dem einige Stellen angeführt werden, geschildert habe".

Es heißt dann weiter wörtlich:

„Dr. Nichols erwähnt die Tatsache nicht, daß ein solcher Handelskrieg in der Vergangenheit von der ganzen Macht des deutschen Staates

unterstützt worden ist und daß das auch in Zukunft geschehen wird. Auch macht er nicht darauf aufmerksam, daß man dem Kriege durch den Krieg Widerstand leisten müsse. In der Tat muß es anerkannt werden, daß der deutsche Handel nach Methoden geführt wird, welche in toto sich von denen anderer Nationen unterscheiden, und es erscheint wahrscheinlich, daß Amerika, obschon es in dem gegenwärtigen Krieg neutral ist, nicht abgeneigt sein dürfte, uns als Verbündete in der Verteidigung des Handels (commercial defence) gegen Deutschland zu unterstützen.

Wie dieser Krieg geführt werden soll, erfordert die sorgfältigste Aufmerksamkeit aller Geschäftsleute. Sie müssen sich organisieren, und die Employers Parlamentary Association bietet ein Mittel, welches zur Organisation nutzbar gemacht werden kann. Diese Vereinigung stellt bereits eine einflußreiche Körperschaft dar, und ihr Ziel ist, einen Kriegsplan auszuarbeiten und Einfluß auf die Regierung zu gewinnen, diesen Plan auszuführen. Die Zeit ist da, und wir können uns keinerlei Verzögerung weiter gestatten."

Hier ist also die in der Fachpresse bereits mehrfach zutage getretene Verbrüderung gewisser englischer und amerikanischer Kreise mit der deutlichen Spitze gegen Deutschland und seine Industrie in aller Form zum Ausdruck gebracht worden.

XXIV.

Die chemische Industrie in den Vereinigten Staaten und der Krieg.

Aus zahlreichen Veröffentlichungen[1]) kann man ersehen, daß der Krieg auch dem großen amerikanischen Publikum die Bedeutung der chemischen Technik klar vor Augen geführt hat. Diesem allgemeinen Interesse in Amerika ist es wohl hauptsächlich zuzuschreiben, daß die 50. Jahresversammlung der American Chemical Society, die vom 31. März bis 3. April 1915 in New Orleans stattfand, eine allgemeine Aussprache (Symposium) über die Leistungen der Chemiker für die Entwicklung der amerikanischen Industrie gebracht hat. Auf die große Bedeutung dieser einzelnen Vorträge, die im Aprilhefte der Zeitschrift „The Journal of Industrial and Engineering Chemistry", das von der American Chemical Society herausgegeben wird, erschienen sind, macht die Schriftleitung dieser Zeitschrift besonders unter der Überschrift „Eine andere große Entdeckung" aufmerksam, die als Symptom für die Stimmung in den führenden Kreisen der amerikanischen chemischen Industrie hier wörtlich wiedergegeben sei.

„Eine Entdeckung von enormer Wichtigkeit für die Chemiker ist in den letzten Monaten vom großen Publikum gemacht worden. Hunderte von Zeitungen und Zeitschriften geben den Besprechungen der Chemiker und chemischen Techniker und ihrer Beziehungen Raum und behandeln vor allem auch die Aufgaben der Chemiker, besonders in der Teerfarbenindustrie. Die öffentliche Erkenntnis unserer verantwortungsvollen Verbindung mit dieser wichtigen Industrie bedeutet eine große Anerkennung für unseren Beruf, wenn wir uns daran erinnern, daß noch vor 6 Monaten der Chemiker (chemist) nur bekannt war durch das Drogengeschäft (drug store), das er betrieb." (Für nicht mit amerikanischen Verhältnissen vertraute Leser sei hierbei erwähnt, daß, streng genommen, der Begriff drug store viel weiter geht als der einer deutschen Drogen-

[1]) Vgl. Die chemische Industrie 1914, S. 614, 666, 687; 1915, S. 51, 74, 75, 76, 168.

handlung; denn man kann in einem „drug store“ außer verschiedenen pharmazeutischen und medizinischen Präparaten auch einige Nahrungs- und Genußmittel, sowie Schreibmaterialien usw. kaufen, so daß ein drug store etwa dem Begriff einer ländlichen Manufakturwarenhandlung in Deutschland, die mit einer Apotheke zu einem Betrieb vereinigt ist, entsprechen dürfte.)

„Ein jeder Arbeiter rechnet auf öffentliche Anerkennung seiner Leistung, und auch der Chemiker stellt keine Ausnahme von dieser Regel dar, obwohl er, der dunklen Natur seiner Arbeit und seinen natürlichen geheimnisvollen Instinkten entsprechend, bisher weniger öffentliche Anerkennung erfahren hat als die Vertreter irgend eines anderen Berufs. Es ist von geringer Bedeutung, ob der chemische Beruf in Verbindung gebracht wird mit dem jetzigen ‚Steckenpferd‘ der großen Öffentlichkeit, der Teerfarbenindustrie, ob er von der Tagespresse heftig gescholten wird für seinen Mangel an Initiative, der die günstige Gelegenheit nicht zu benutzen verstände, oder ob er wegen seines vollständigen Mangels an geschäftlichem Scharfsinn angeschuldigt wird; wenn er nur öffentlich anerkannt wird als ein wichtiger und wesentlicher Faktor in der industriellen Entwicklung und bei den maßgebenden Behörden Amerikas.

Wenn die Zeitungen bei der Erörterung unserer schwierigen wissenschaftlichen und industriellen Probleme Fehler begehen, so sollten wir nicht damit zufrieden sein, uns darüber in unserer höheren Weisheit erhaben zu dünken, sondern wir sollten in die Öffentlichkeit treten und diese Unrichtigkeiten richtigstellen. Wenn die gesetzlichen Verordnungen vielfach bureaukratisch sind, so ist es unsere Pflicht, die Gesetzgeber über den Wert der Unterstützung zu belehren, welche die Industrien zur Entwicklung bringen kann, die unser Beruf fördert.

Dem großen Publikum ist es bisher allein überlassen worden, sich über den Beruf des Chemikers klar zu werden. Wir veröffentlichen über tausend Abhandlungen in unseren Zeitschriften im Jahr, aber sie sind nur für die Chemiker bestimmt und für das große Publikum nicht von Interesse. Der Vorstand unserer Gesellschaft, der größten technischen Gesellschaft in der Welt, gibt keinerlei Hinweise auf die weiten und verschiedenartigen Gebiete der Berufe, in denen der Chemiker tätig ist. Unser Wirken in der Öffentlichkeit wird durch undurchdringliches technisches Detail verdunkelt, und unsere Leistungen in der Industrie werden der Öffentlichkeit und ihrem Verständnis durch die hohen Mauern der Fabriken ferngehalten. Öffentliche Hilfsmittel zur Information über die Tätigkeit des Chemikers beschränken sich demnach auf die Schilder der ‚drug stores‘. Wir haben jahrelang völlig unsichtbar gearbeitet. Ist

es da ein Wunder, daß wir noch unbekannt waren, als die Krise im Ausland auch dem großen Publikum die Tatsache zum Bewußtsein brachte, daß einige unserer großen Industrien in ihrer Entwicklung von der Tätigkeit des Chemikers abhängig wären? Nichtsdestoweniger gibt es viele Tätigkeitsgebiete außer denjenigen, die jetzt für das große Publikum Interesse gewonnen haben, in welchen der Chemiker und der chemische Ingenieur viel zum Reichtum der Industrie beigetragen haben.

Die Zeit scheint gekommen, um in die Öffentlichkeit hinauszutreten und dem Publikum in klarer und autoritativer Form die Stellung des Chemikers in der Industrie zu zeigen"[1]).

Von den zahlreichen Vorträgen, welche auf der erwähnten Jahresversammlung in New Orleans gehalten worden sind, gibt die im folgenden wörtlich wiedergegebene Abhandlung von Bernhard C. Hesse, dem Generalsekretär des letzten Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in New York (1912), einen kurzen Auszug und gleichzeitig auch eine sehr verständige Beurteilung der Farbstofffrage in den Vereinigten Staaten.

Die industrielle Entwicklung in den Vereinigten Staaten und die Leistungen der Chemiker. Ein Rekord wissenschaftlicher Arbeit.

Seit dem Ausbruch des europäischen Krieges hat man das amerikanische Publikum in geschickter oder sonstiger Weise dazu geführt, anzunehmen, daß die industrielle Chemie, d. h. die industrielle Tätigkeit des Chemikers, sich auf Teerfarben beschränkt und daß anderes, was nichts mit der Herstellung dieser Farbstoffe zu tun hat, nicht als industrielle Chemie angesehen werden sollte. Nichts kann falscher sein.

Wenn es auch wahr ist, daß die Herstellung von Teerfarbstoffen einen wichtigen Zweig der chemischen Industrie darstellt, so bildet sie keineswegs auch nur einen überwiegenden Teil derselben. Vom ökonomischen Standpunkt aus ist die wirtschaftliche Arbeit und ihr Ergebnis der Maßstab, der bei der Bestimmung der wirtschaftlichen Bedeutung anzuwenden ist. Nicht aber ist es die geistige oder wissenschaftliche Arbeit, die angewandt worden ist, um jenes Ergebnis zu schaffen. Von einem rein wirtschaftlichen Standpunkt aus kann man Teerfarbstoffe kaum als etwas unbedingt zum Leben Notwendiges bezeichnen, und darunter verstehe ich, daß wir auch ohne diese Produkte auskommen

[1]) Wie man sieht, bemüht man sich jetzt auch in Amerika eindringlich, dem Publikum die Bedeutung der Chemie klarzumachen. Der Übersetzer.

können und dabei nicht allzu stark zu leiden haben werden. Etwas, was so geringe Notwendigkeit besitzt als diese Farbstoffe, kann kaum als eine wirtschaftliche Notwendigkeit bezeichnet werden.

Der Chemiker und seine Arbeit. Das amerikanische Publikum hat scheinbar den Industrien Amerikas zu geringes Interesse geschenkt, welche chemische Kenntnisse und Erfahrungen bei der Herstellung oder Ausnutzung von Produkten verwerten, und gerade diese sind es allein, welche die chemische Industrie ausmachen.

Gestatten Sie mir nunmehr, in wenigen Worten den hauptsächlichsten Inhalt der verschiedenen Vorträge und Aufsätze, die der Versammlung vorgelegt worden sind, kurz wiederzugeben, und legen Sie sich dabei die Frage vor, was Sie vorziehen würden, daß die Vereinigten Staaten imstande wären, alle jene Materialien zur Herstellung von Farbstoffen zu produzieren oder nicht fähig wären, die verschiedenen Produkte herzustellen, welche weiter unten erwähnt werden sollen.

Nach den vorliegenden Vorträgen gibt es wenigstens 19 amerikanische Industrien, in welchen die Arbeit des Chemikers von großem Nutzen gewesen ist. Entweder hat der Chemiker diese Industrie begründet oder weiterentwickelt, bzw. die Untersuchungs- und Herstellungsmethoden verfeinert und dadurch die Gewinnmöglichkeiten erhöht, die Kosten erniedrigt und eine gleichmäßige Herstellung der Produkte überhaupt erst herbeigeführt.

Die Einführung genauer, kontrollierbarer und sicherer Arbeitsmethoden an Stelle der bloßen Routine müßte von jedem Fabrikanten als ein entschiedener Fortschritt und als ein wertvoller Beitrag des Chemikers anerkannt und angewandt werden.

13 amerikanische chemische Industriezweige. Indem ich diese verschiedenen Beiträge von Chemikern bespreche, will ich keineswegs so verstanden werden, als wenn ich die Ergebnisse von Arbeiten, an denen Kaufleute, Bankiers, Ingenieure, Bakteriologen, Elektroingenieure usw. wesentlich mitarbeiten, herabsetzen wollte. Ich möchte nur vor allem hervorheben, daß der Chemiker in der Tat einen wesentlichen Anteil an diesen Leistungen hat, und daß er es verdient, hierfür anerkannt zu werden.

Der Chemiker hat die Weinindustrie praktisch unabhängig von klimatischen Bedingungen gemacht. Er hat die Industrie befähigt, denselben Wein Jahr für Jahr unabhängig herzustellen. Er hat den Verlust von 25 % auf 0,46 % herabgedrückt; er hat es ermöglicht, diese Produkte auf weite Entfernungen hin zu verschiffen, und hat Konservierungsmittel unnötig gemacht.

In der Kupferindustrie hat er gelernt und gelehrt, wie man die Operationen bei der Kupfergewinnung so vervollkommnen kann, daß man mit Sicherheit ein Metall erhält, das von durchaus gleichmäßiger Beschaffenheit ist. Die Qualität des gewonnenen Kupfers wird außerdem dauernd konstant gehalten.

Ohne den Chemiker würde die Industrie der Maisverarbeitung (Corn products industry) niemals entstanden sein. Im Jahre 1914 verbrauchte diese Industrie soviel Mais, wie in diesem Jahre in den neun Staaten Maine, New Hampshire, Vermont, Massachusetts, Rhode Island, Connecticut, New York, New Jersey und Delaware zusammen gewachsen ist. Dieser Betrag entspricht der Gesamtproduktion von Nordkarolina und etwa von je 80 % der Produktion der Staaten Georgia, Michigan und Wiskonsin. Der Chemiker hat aus Mais über hundert nützliche Handelsprodukte hergestellt, welche ohne ihn niemals gewonnen worden wären.

In der Asphaltindustrie hat der Chemiker gezeigt, wie man Wege schaffen kann, deren Oberfläche sich stets in gutem Zustand befindet, und er hat auch gezeigt, wie man eine passende Oberfläche für verschiedene Zwecke einzurichten hat.

In der Baumwollsaatölindustrie bildete der Chemiker die Gewinnungsmethoden aus. Er verminderte die Verluste und erhöhte die Ausbeuten. Er brachte mancherlei Abfälle und Nebenprodukte zu einer neuen Verwendung, und er hat so den Wert eines jeden Ballens Baumwolle etwa um 10—12 Dollars erhöhen können.

In die Zementindustrie hat der Chemiker neue Rohmaterialien eingeführt, und er hat vor allem gewisse Abfallstoffe zur Zementgewinnung herangezogen, dadurch die Abfallmengen vieler Industrien vermindert und sie als Ausgangsstoffe der Zementindustrie zugeführt; er hat fernerhin die Herstellungsmethoden vereinheitlicht, die Methoden der chemischen Kontrolle eingeführt und dadurch die Gewinnung eines Produktes von gleichbleibenden Eigenschaften ermöglicht.

In der Zuckerindustrie ist der Chemiker seit so langer Zeit tätig gewesen, daß man sich eine Zuckerindustrie ohne den Chemiker überhaupt nicht denken kann.

Die Glühkörperindustrie ist eine ausgesprochen chemische Erfindung, und eine erfolgreiche und wirtschaftliche Fabrikation hängt vor allem von chemischen Methoden ab. Es würde schwierig sein, eine genaue Schätzung der wirtschaftlichen Bedeutung dieser Erfindung für die Beleuchtung anzustellen, so groß und wertvoll ist sie.

In der Textilindustrie hat der Chemiker einheitliche,

zweckmäßige, gut ausgedachte und einfache Methoden in der Behandlung der verschiedenen Textilfabrikate und Fasern an die Stelle von Geheimniskrämerei, Empirismus, Routine und der allgemeinen Unsicherheit, die früher dort herrschte, gesetzt.

In der Düngemittelindustrie war es der Chemiker, der unsere unermeßlichen Phosphatlager der Menschheit für die Bereicherung des Bodens nutzbar zu machen verstand. Der Chemiker hat auch gezeigt, wie man die Abfallprodukte anderer Industrien ausnutzen und sie zu Düngezwecken verwenden kann, und er hat ferner auch darauf hingewiesen, wie die Gasanstalten mit dabei helfen können, die Fruchtbarkeit des Bodens zu steigern.

In der Sodaindustrie kann der Chemiker mit Recht beanspruchen, daß er als ihr Gründer angesehen werde. Er hat diese Industrie auch weiter entwickelt bis auf die neueste Zeit, jedoch nicht ohne die Hilfe anderer Techniker; die grundlegenden Gedanken waren aber und sind noch chemischer Natur.

In die Lederindustrie hat der Chemiker die modernen Methoden der Mineralgerbung eingeführt, ohne die man sich eine moderne Lederindustrie nicht denken kann. Auch mit der pflanzlichen Gerbung hat er sich beschäftigt und die Eigenschaften der Rohmaterialien und Fertigfabrikate einheitlich analytisch festgelegt.

In der Müllerei hat der Chemiker gezeigt, wie man bestimmte Getreidearten für bestimmte Zwecke aussuchen müsse. Auch hier sind einheitliche Untersuchungsmethoden eingeführt worden, und man hat gefunden, wie man das Mehl für bestimmte Fragen der Ernährung und Fütterung am besten nutzbar machen könne.

In der Brauerei hat der Chemiker ebenfalls die Methoden zur Untersuchung der Rohmaterialien und Fabrikate festgelegt und dazu beigetragen, die Qualität des Produktes gegenüber früheren Zeiten weit zu verbessern, als er noch nicht in dieser Industrie eine führende Stellung erhalten hatte.

In der Industrie der Konservierungsmittel hat der Chemiker die grundlegenden Entdeckungen gemacht; noch vor 20 Jahren war sein Anteil in geschäftlicher Hinsicht ein ganz unbedeutender oder überhaupt nicht vorhanden, aber jetzt betrachtet man seine Tätigkeit als unentbehrlich für den geschäftlichen Erfolg.

In der Wasserversorgung der Städte hat der Chemiker Sicherheit an Stelle der früher herrschenden Unsicherheit gebracht; er hat durch die chemischen Methoden der Behandlung und durch die Kontrolle gezeigt, wie man schlechtes Wasser von verschiedener Qualität

in trinkbares Wasser von einheitlicher Zusammensetzung und guten Eigenschaften verwandeln könne.

Die Celluloidindustrie und die Nitrocelluloseindustrie verdanken ebenfalls ihre Existenz und ihre hauptsächliche Entwicklung dem Chemiker.

In der Glasindustrie hat der Chemiker gezeigt, wie man Gläser herstellen könne für alle möglichen Bedürfnisse, und wie man Menge und Qualität der Produktion zu kontrollieren imstande sei.

In der Cellulose- und Papierindustrie hat der Chemiker die grundlegenden Beobachtungen, Entdeckungen und Fabrikationsvorschriften gemacht und eingeführt, und heute beaufsichtigt er alle fabrikatorischen Operationen vollständig; dem Chemiker verdankt man auch die billige Herstellung von vielen Materialien, die in dieser Industrie verbraucht werden und dazu beigetragen haben, die Produktion zu erhöhen und den Absatz zu steigern.

Die statistische Lage. Nach dem Zensus von 1909 stellt sich die Zahl der Arbeiter und der Wert der hergestellten Produkte, sowie der Wert, der der Produktion durch die Arbeit selbst hinzugefügt wird, in zwölf dieser Industrien und bei der Herstellung von Chemikalien wie folgt dar:

I a	Zahl der Arbeiter	Wert der Produkte in 1000 Dollar
Wein	1 911	13 121
Kupfer	15 628	378 806
Düngemittel	18 310	103 960
Textilmaterialien	44 046	83 556
Eingezuckerte und eingemachte Nahrungsmittel	59 968	157 101
Baumwollsaatöl	17 071	147 868
Zement	26 775	63 205
Zucker	20 730	327 372
Brauerei	54 579	374 730
Leder	62 202	327 874
Glas	68 911	92 095
Papier und Holzschliff	75 978	267 657
Chemikalien im engeren Sinne	23 978	117 689
Gesamtmenge	529 823	2 455 135
I b		
Eisen und Stahl	278 505	1 377 152
Petroleumraffinerie	13 929	236 998
Bleigewinnung und Raffination	7 424	167 406
Beleuchtung und Heizung	37 215	166 814
Konfektion	44 638	134 796
Übertrag	381 711	2 083 166

	Zahl der Arbeiter	Wert der Produkte in 1000 Dollar
Übertrag	381 711	2 083 166
Malerfarben und Firnisse	14 240	124 889
Seifen	12 999	111 358
Teppiche und Decken	33 307	71 188
Explosivstoffe	6 274	40 139
Zinkgewinnung und Raffination	6 655	34 206
Terpentin und Harz	39 511	27 295
Wachstuch und Linoleum	5 201	23 339
Schokolade und Kakao	2 826	22 390
Backpulver und Hefe	2 155	20 775
Farb- und Gerbmaterialien	2 397	15 955
Schuhwichse, Schuhcreme usw.	2 417	14 679
Holzdestillation, außer Terpentin	2 721	9 737
Oleomargarine	606	8 148
Gesamtmenge	513 021	2 605 263
Gesamtmenge für 31 chemische Industriezweige	1 042 843	5 060 298
Gesamtmenge aller Industrien	6 615 046	20 672 052

Eine sehr weitgehende Schätzung des Marktwertes der gesamten Weltproduktion an Teerfarbstoffen führt zu einer Summe von unter 100 Mill. Dollar; der Gesamtverbrauch in den Vereinigten Staaten ist aber geringer als 15 Mill. Dollar einschließlich der Zölle, und dieser Betrag macht pro Person und Jahr etwa 15 Cents aus.

Was würden Sie nun vorziehen: diese 13 Industrien mit einer Gesamtproduktion im Werte von $2^1/_2$ Milliarden Dollar oder die Teerfarbenindustrie mit ihrer Produktion von 100 Mill. Dollar?

Die Zahl der in den 13 obenerwähnten Industrien beschäftigten Personen übersteigt 500 000; die gesamte Weltversorgung mit Teerfarben aber erfolgt durch höchstens 40 000 Menschen. Was würde man hier wohl vorzuziehen haben?

Diese 13 Industrien beschäftigen 8 % aller Arbeiter unter den Gewerben der Vereinigten Staaten, stellen 12 % des Gesamtwertes der industriellen Produktion her und 5 % des Gesamtwertes, der rechnerisch durch die Arbeit erwächst. Mit anderen Worten: der Chemiker, der in diesen 13 Industrien beschäftigt ist, spielt eine wichtige, wenn nicht unentbehrliche Rolle im Leben von 8 % der amerikanischen Arbeiter und beeinflußt 12 % des Gesamtwertes unserer Fabrikation und 10,5 % der durch die Arbeit geschaffenen Werte. Die Gesamtzahl der Chemiker aber macht höchstens etwa 0,01 % der Bevölkerung der Vereinigten Staaten aus.

Keine Nation kann alles selbst erzeugen. Natürlich könnte man sagen, daß keinerlei Entschuldigung dafür anzuführen

sei, warum die Amerikaner nicht nach derartigen Leistungen schließlich auch Teerfarben herstellen sollten. Vielleicht ist das richtig; aber Nationen wie einzelne Persönlichkeiten können nicht alles haben oder tun. Wenn jede Nation alles in gleicher Weise wie jede andere Nation leisten könnte, so würde keinerlei Gelegenheit gegeben sein für den Welthandel. Wie die Welt aber beschaffen ist, so leistet jede Nation dasjenige, was sie am besten kann, und sendet dasjenige Produkt ins Ausland als Austausch für andere Waren, die in anderen Ländern besser hergestellt werden können. So sind beide Seiten zufrieden und erzielen Gewinne; das gilt auch für die Beziehungen zwischen den einzelnen Persönlichkeiten. Der Schuster kann Schuhe besser herstellen, als er Brot backen kann; er stellt Schuhe her und tauscht einen Teil seines Einkommens mit dem Bäcker ein für Brot, welches der Bäcker hergestellt hat.

Wenn die amerikanischen Chemiker imstande sind, in diesen Industrien Besseres oder ebenso Gutes zu leisten, so besteht kein Grund zum Tadel für sie, daß sie nicht alles besser machen können als andere Nationen; ebensowenig wie der Schuster getadelt werden dürfte, weil er nicht einen so guten Anzug machen kann wie der Schneider. (Dieses Beispiel führt der Vortragende noch weiter mit sichtlicher Vorliebe für das Detail aus.)

18 weitere amerikanische chemische Industriezweige. Die in der ersten Tabelle angeführten 13 amerikanischen Industrien umfassen keineswegs alle amerikanischen Industriezweige, in welchen der Chemiker Nutzen und Hilfe bringen kann. Es gibt noch eine ganze Reihe weiterer Gewerbe, die ihm offenstehen. Eine nähere Betrachtung des Zensus von 1909 erschließt 18 weitere Industrien, die in Tabelle I b aufgeführt sind und Chemiker zur Kontrolle ihrer Arbeiten beschäftigen.

In diesen 18 weiteren Industrien beeinflußt der Chemiker 8 % der amerikanischen Arbeiter, 12,6 % des Wertes der industriellen Produktion und 9,7 % des durch die fabrikatorische Arbeit hinzugefügten Wertes der Fabrikation.

Die 31 Industrien zusammen zeigen daher das folgende Bild: 0,01 % der Bevölkerung, die aus Chemikern bestehen, beeinflussen direkt 16 % der Arbeiter, 24,6 % des Wertes der Produktion, wozu noch 20,2 % für den Zuwachs an Werten infolge der Produktion kommen.

Diese Zusammenstellung liefert einen Maßstab für den Einfluß des Chemikers auf die industrielle Entwicklung der Vereinigten Staaten. So befriedigend dieses Ergebnis auch ist, so besteht doch kein Zweifel

darüber, daß noch viele andere Industriezweige chemische Kontrolle mit großem Vorteil benutzen könnten, wenn sie es nur wollten, und daß viele Werke unter den angeführten Industrien ebenfalls mit gutem Willen von chemischer Kontrolle Nutzen ziehen können. Es besteht also ein Überfluß an Arbeit für den Chemiker, die er in diesen Industriezweigen leisten könnte, und die ihn reich und mit Nutzen beschäftigen könnte. Da dies der Fall ist, so frage ich, warum die Chemiker nicht ihre Energie darauf richten sollten, jene Dinge zu verbessern, wozu sie wirklich imstande seien, und zwar weit eher, als daß sie sich mit neuen und exotischen Fragen beschäftigen sollten, welche andere besser leisten könnten als sie?

Der Außenhandel. Soweit über unsere inneren Beziehungen. Wie aber steht es mit den internationalen Beziehungen? Um diese Frage zu beantworten, will ich die Bezeichnung der deutschen Regierung hinsichtlich der chemischen Industrie und ihrer Produkte und die Handelsziffern für 1913 meiner Betrachtung zugrunde legen.

Nicht zwei Länder haben in statistischer Hinsicht dieselbe Definition der chemischen Industrie. Aber keine der offiziellen Klassifizierungen ist so verständlich wie die des Deutschen Reiches. Soweit es sich um den Austausch von chemischen Produkten im engeren Sinne handelt, zeigt der deutsche Zolltarif 442 Positionen, von denen 229 Bedeutung für den Handel zwischen Deutschland und den Vereinigten Staaten besitzen. Nach diesen Angaben führten die Vereinigten Staaten von Deutschland im Jahre 1913 ein für 60,86 Mill. Dollar, während die Ausfuhr nach Deutschland 156,04 Mill. Dollar betrug, so daß sich ein Gesamthandel von 216,90 Mill. Dollar ergab, wobei sich ein Plus zugunsten der Vereinigten Staaten in Höhe von 95,18 Mill. Dollar zeigte. Ich habe aus dieser Aufstellung des Verkehrs zwischen Deutschland und Amerika die Positionen herausgezogen, deren Wert 400 000 Dollar pro Jahr übertrifft:

Ausfuhr aus Deutschland	Wert in 1000 Dollar	Ausfuhr Amerikas nach Deutschland
	75 000	Kupfer.
	26 700	Schmalz.
Kalisalze	18 819	
	12 690	Petroleum raffiniert.
Anilin- und andere Teerfarbstoffe . . .	7 290	
	4 970	Rohphosphate.
	4 880	Oleomargarine.
	4 585	Terpentinharz.
	4 460	Mineralische Schmiermittel.
	3 842	Terpentingeist.

Ausfuhr aus Deutschland	Wert in 1000 Dollar	Ausfuhr Amerikas nach Deutschland
Kautschuk	2 582	
	2 220	Rohes Benzin.
	2 171	Talg.
	1 744	Nickel und Nickelmünzen.
Stroh, Esparto und andere Faser	1 649	
	1 550	Baumwollsaatöl.
Alizarin- und Anthracenfarben	1 463	
	1 421	Rohblei.
Indigo	1 319	
	1 231	Paraffin.
	1 162	Holzessigsaurer Kalk.
Platin und andere Metalle	1 120	
Hopfen	952	
Flüchtige Öle	941	
	903	Zinn und Abfallzinn.
Zinn und Abfallzinn	900	
Kalium- und Natriumcyanid	845	
Chrom, Wolfram usw.	784	
Superphosphate	766	
	724	Roher Holzgeist.
Zucker raffiniert	716	
	695	Carbide.
	673	Verschiedene flüchtige Öle.
Alkaloide, außer Chinin	672	
Toilette- und Zahnpulver	658	
	656	Schwerbenzin und Patentnaphtha.
Kalkstickstoff und andere Düngemittel	635	
Pottasche	632	
	617	Schmiermittel aus Fetten und Ölen.
	579	Hammeltalg.
Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan u. Nickel	567	
Kaliummagnesiumsulfat	509	
Golderze	506	
	506	Kupferlegierungen.
Zucker, roh	492	
Anilinöl und Salze	476	
Bronze und Metallfarben	473	
Leim	471	
Aluminium	471	
Chinin und Salze	436	
	422	Portlandzement
Terpineol u. and. synthetische Riechstoffe	409	
Gelatine	403	

Es ist von Interesse, hervorzuheben, daß wir nach Deutschland mehr Schmalz ausführen, als Deutschland Kalisalze und Teerfarben zusammengenommen an uns verkauft; daß wir dem Werte nach halb so viel raffiniertes Petroleum an Deutschland verkaufen, als Deutschland uns Teerfarben verkauft; daß wir für den gleichen Betrag Roh- und Abfallblei an Deutschland verkaufen, wofür es uns Alizarin- und andere Anthrazenfarben gibt, und daß wir so viel Paraffin in Deutschland absetzen, wie Deutschland uns Indigo verkauft usw.

Relatives Verhältnis von Ein- und Ausfuhr. Natürlich muß man zugeben, daß vom chemischen Standpunkt aus die amerikanischen Produkte sich in einem weniger fortgeschrittenen Zustande der Fabrikation befinden und weniger geistige Arbeit in chemischer Beziehung erfordern als die deutschen Einfuhrprodukte. Aber sind nicht die meisten Kalisalze, welche in Deutschland bergmännisch gewonnen werden, ebenso ein Produkt der Fabrikationsverfeinerung wie das Phosphat, das wir nach Deutschland verkaufen? Braucht man nicht ebensoviel chemischen Scharfsinn, um gutes Leuchtöl aus Petroleum herzustellen, wie zur Fabrikation von vielen Steinkohlenteerfarben notwendig ist? Es unterliegt keinem Zweifel, daß im allgemeinen unsere chemischen Fabrikate sich in einem weniger fortgeschrittenen Zustande der Fabrikation befinden als die Produkte, die wir aus Deutschland beziehen. Aber gilt das nicht praktisch für unsere ganze Einfuhr und Ausfuhr? Sind nicht die Textilmaterialien, die wir exportieren, weniger fein und wertvoll als diejenigen, welche wir einführen? Und ebenso unsere Lederwaren usw.? Wenn das so ist, warum tadelt man aber eigentlich den Chemiker so besonders hart, weil er sich mindestens auf der durchschnittlichen Höhe seiner Umgebung befindet?

Im Jahre 1913 betrug der gesamte Außenhandel der Vereinigten Staaten an Wert 4 277 348 909 Dollar und der Überschuß der Ausfuhr über die Einfuhr stellte sich auf 691 271 949 Dollar.

Der Handel in Chemikalien und Produkten der chemischen Industrie zwischen den Vereinigten Staaten und Deutschland lieferte im Jahre 1913 5 % des gesamten internationalen Handels und verbesserte die amerikanische Handelsbilanz um 13,8 %.

Der Einfluß des Chemikers. Die verschiedenen Mitteilungen, welche der Versammlung vorgelegt worden sind, stellen einen Rekord stolzer und tüchtiger Leistungen von 13 verschiedenen amerikanischen Industriezweigen dar, in denen die Anwendung chemischer

Kenntnisse, chemischer Prinzipien und Erfahrungen durch amerikanische Chemiker zu ihren Fortschritten einen wertvollen und wirksamen Anteil beigetragen hat. Es ist vielleicht wahr, daß viele von diesen Fortschritten auch ohne die amerikanischen Chemiker gekommen wären, aber es ist ebenso wahr, daß unter diesen Bedingungen der Fortschritt sich weit langsamer gestaltet hätte, und daß viel von den großen Leistungen niemals durchgeführt worden wäre ohne die treue, enthusiastische und geschickte Kooperation des amerikanischen Chemikers mit dem Geschäftsmann. Mit einer solchen Leistung kann der amerikanische Chemiker sein Haupt hoch erheben, und zwar mit berechtigtem Stolz und Selbstvertrauen auf die Zukunft und unerschütterlich in seiner Überzeugung, daß er als Mann in mannhafter Weise seine Arbeit geleistet hat, daß er nicht ein Müßiggänger oder eine Drohne gewesen ist, sondern daß er einer der eifrigsten Arbeiter gewesen ist, mit scharfem Auge und scharfem Verstand, der immer danach gestrebt hat, seine Industrie zu verbessern und gleichzeitig die Lage seiner Mitmenschen besser zu gestalten.

Die deutsche Überlegenheit. Daß der Chemiker nicht noch mehr getan hat, darf man nicht etwa einem Mangel an Bereitwilligkeit zuschreiben. Diese Tatsache hängt hauptsächlich mit der apathischen Haltung vieler Fabrikleiter zusammen, die sich in ungenügender Weise die notwendigen chemischen Kenntnisse zunutze machen. Viele von diesen Leuten in verantwortungsvollen Stellungen haben noch nicht einmal eine chemische Ausbildung auf dem Gebiet, in welchem sie finanziell tätig sind. In diesen Fällen werden chemische Neuigkeiten und chemische Probleme nicht nach Verdienst von Chemikern oder Leuten mit chemischem Verständnis behandelt, sondern von Kaufleuten, Juristen und Bankiers, Leuten, die nach ihrer ganzen Ausbildung nicht imstande sind, chemische Gesichtspunkte zu erfassen, und die auch nicht geneigt sind, Aussichten in chemischer Hinsicht wie ein Chemiker zu verfolgen. Darin liegt vielleicht mehr als in irgendeiner anderen Tatsache der Grund für Deutschlands Überlegenheit in den meisten Zweigen der chemischen Industrie[1]). Das ist auch der Grund für den Erfolg vieler

[1]) Diese Ausführungen sollte man in Deutschland dauernd beachten. Der Übersetzer.

großer amerikanischer Unternehmungen auf dem Gebiete des Transportwesens, der Elektrizität und der Chemie. Diese Geschäfte werden von Leuten betrieben, die ihre Sache vom technischen Standpunkt aus gründlich kennen.

Praktisch sind auch alle unsere chemischen Unternehmungen, welche in dieser Weise betrieben worden sind, erfolgreich gewesen, aber es besteht noch viel Gelegenheit zur Verbesserung; erst wenn diese Verbesserung durchgeführt sein wird, und erst dann, wird immer weniger Geschwätz über die mangelnde Leistungsfähigkeit des amerikanischen Chemikers vorhanden sein. Deutsche chemische Unternehmungen werden stets von Chemikern betrieben und geleitet.

Vor einigen Jahren kam ich mit einem Vertreter der Schlachthausindustrie und einem sehr erfolgreichen Metallurgen zusammen. Ersterer fragte mich, wann die Chemiker Glycerin synthetisch herstellen würden, und zwar in billiger Weise, da der Preis des Glycerins immer höher anstiege. Der Metallurge fragte mich ziemlich ungeduldig, aus welchen Elementen das Glycerin zusammengesetzt sei. Etwas verdutzt antwortete ich: „Aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff." Darauf sagte der Metallurge zu dem Vertreter der Schlachthausindustrie: „Nun, Kohlenstoff ist Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff sind Wasser, beide sind reichlich vorhanden und billig. Ich sehe nicht ein, warum die Chemiker nicht Kohle und Wasser zusammenmischen können, um Glycerin herzustellen." Ich fühlte, daß mein Leben zu kurz wäre, um den Versuch zu wagen, diese beiden sehr erfolgreichen Leute zu einer richtigen Würdigung jener Schwierigkeiten heranzubilden, die in der Umwandlung von Kohle und Wasser in Glycerin besteht. Die Antwort des Metallurgen hätte sich ebenso auf so verschiedene Dinge wie Holzgeist, Spiritus, Essig, Olivenöl, Rizinusöl, Tran, Stärke, Campher, Rohrzucker und Rübenzucker, Traubenzucker, Carbolsäure, Alizarin und noch unzählige sonstige Dinge beziehen können. Ich weiß nicht, ob nicht der Großschlächter bei seiner Rückkehr zu seinem Chemiker gesagt haben wird, er solle ein großes Stück Kohle nehmen und es in einen Eimer mit Wasser tauchen, um Glycerin herzustellen. Ich hoffe zugunsten des Chemikers, daß er ihm diese Aufgabe nicht gestellt hat.

Die Verantwortlichkeit der technischen Leiter. Wenn ein derartiges Mißverständnis über die Bedeutung der Chemie selbst unter vielen Fabrikanten besteht, und wenn die allgemeine chemische Bildung der Leiter von vielen chemischen Industrien Amerikas derartig unklar und mangelhaft ist, wie die beiden angeführten Beispiele zeigen, so ist es nicht wunderbar, daß chemische Fabriken in

Amerika sich hinter denen anderer Länder im Rückstande befinden; es ist vielmehr ein wahres Wunder, daß wir überhaupt eine chemische Industrie besitzen. Allerdings besteht durchaus kein Mangel an gut ausgebildeten Chemikern in den Vereinigten Staaten. Es gibt fast 10 000 Chemiker, und ihre Zahl wächst unter dem Einfluß der technischen und anderen Schulen von Jahr zu Jahr. Der Fehler liegt nicht an dem amerikanischen Chemiker, noch an seiner Geschicklichkeit und Willigkeit; vielmehr liegt er prinzipiell und fast ganz an den Leitern vieler industrieller Unternehmungen, welche nicht das geringste Verständnis für die Produkte ihrer Fabriken, keinerlei Interesse für die Chemie selbst und für chemische Anschauungen oder ein gewisses Verständnis für die großen Mühseligkeiten chemischer Untersuchungen besitzen, und die daher unfähig sind, den Wert chemischer Arbeiten zu würdigen.

Chemiker in leitender Stellung. Das Eintreten für die Hebung der Stellung des Chemikers und seiner Verantwortlichkeit in der technischen Leitung soll jedoch nicht so aufgefaßt werden, als wenn bis jetzt kein Chemiker irgendein chemisches Geschäft leiten könne. Die Leiter chemischer Fabriken, welche keine Chemiker sind, werden bereit sein, den richtigen Chemiker an die richtige Stelle zu bringen; aber um dies erfolgreich zu tun, werden viele Versuche notwendig sein und viele Mißerfolge entstehen. Warum aber sollten keinerlei Mißerfolge möglich sein? Nicht jedermann, der auf die Reise geschickt wird, ist ein erfolgreicher Geschäftsreisender, und ebensowenig ist jeder Fabrikleiter sofort in seiner Stellung erfolgreich. Leider aber scheinen viele Leute, welche Chemiker engagiert haben, niemals recht zu wissen, was Chemiker sind. Sie scheinen zu glauben, daß die Arbeit eines Chemikers gewissermaßen ein Zauberwerk darstellt. Dies ist aber ganz irrtümlich. Es handelt sich vielmehr um eine schwierige Arbeit, die eine gewisse geistige Anstrengung erfordert und vor allem auch die Anwendung des gesunden Verstandes, was ja, wie jedermann weiß, ziemlich selten ist.

Die Verantwortung des großen Publikums. Unter Berücksichtigung der vorliegenden wertvollen Arbeiten hoffe ich, daß endlich die Überzeugung sich Bahn brechen und auch dem großen Publikum zum Bewußtsein kommen wird, ebenso wie den Leitern vieler Fabriken, daß der amerikanische Chemiker deshalb nicht so viel leistet, wie das große Publikum von ihm erwartet, weil die Anschauung der Allgemeinheit dazu beigetragen hat, ihm innerhalb der Fabrikation keine ausreichende Gelegenheit zur Entwicklung seiner Fähigkeit zu geben. Welcherlei Aussichten hat denn der amerikanische Chemiker, der so

Hervorragendes geleistet hat? Die Antwort auf diese Frage liegt zum großen Teil in der Hand des amerikanischen Publikums.

Das große Publikum wird sich daher erst eine richtige Vorstellung über die Bedeutung der chemischen Arbeit bilden müssen. Leider wird dies durch vielerlei Schwierigkeiten noch sehr erschwert. Seiner Natur nach ist die Arbeit des Chemikers der allgemeinen Aufsicht mehr oder weniger entzogen.

Man kann für diese Ansicht vielerlei Belege aus der Industrie beibringen, und in der Tat ist die chemische Arbeit nicht so in die Augen fallend wie beispielsweise die Arbeit eines Architekten oder etwa das Werk eines Mannes, der einen Wolkenkratzer baut. Die Arbeit des Chemikers im ganzen fällt nicht ins Auge und wendet sich auch nicht an die Phantasie. Daher ist sie den meisten Menschen schwer zugänglich. Selbst hochgebildete Leute und Industrielle haben nicht immer jene eigentümliche geistige Auffassungsgabe, welche ihnen gestattet, die wirkliche Bedeutung zu erkennen, die hinter einem chemischen Produkt liegt. Die einzige Ausnahme hierfür scheinen die Teerfarben zu sein. Der Grund für diese Ausnahmeerscheinung ist leicht zu finden. Denn gibt es etwas für die Phantasie Anregenderes als die Umwandlung einer solchen unangenehmen, schmierigen Masse, wie der Steinkohlenteer, in die glänzenden Farben, die mit allen Naturfarben wetteifern können und sie zum Teil an Schönheit noch übertreffen?

Die Verantwortung des Chemikers. Aber auch der Chemiker darf nicht versuchen, sich selbst von aller Verantwortung für die mangelhafte Würdigung und den Skeptizismus, der unter Kapitalisten und Bankiers über den Wert chemischer Arbeit in industriellen Unternehmungen herrscht, freizusprechen. Während leistungsfähige Chemiker und chemische Ingenieure durch ihre wertvolle Arbeit selbst widerstrebenden Finanzleuten eine Anerkennung des Wertes chemischer Untersuchungen und Leitung abgerungen haben, ist doch diese Arbeit noch nicht weit genug gediehen, und es kommt noch allzuhäufig vor, daß Finanzleute bereitwilligst Unternehmungen unterstützen, von denen ein jeder durchgebildete Chemiker ihnen von vornherein hätte sagen können, daß diese Unternehmungen zu einem Mißerfolg führen mußten. Auch darf nicht vergessen werden, daß durchgebildete Chemiker wie andere geschäftliche Ratgeber sich in ihren Kalkulationen verrechnet und Unternehmungen unterstützt haben, die vollkommen gescheitert sind. Die Bergingenieure, Elektrotechniker und Eisenbahnbauer erhielten schließlich ihre einflußreiche Stellung innerhalb der Leitungen

der amerikanischen Gesellschaften. Nach dem glänzenden Erfolge der industriellen Chemiker Deutschlands in der gleichen Richtung darf man vielleicht hoffen, daß schließlich auch der amerikanische Chemiker die ihm gebührende Stellung erhalten wird. Wenn das der Fall sein wird, so werden viel weniger Ausbeutungsversuche der wilden und phantastischen Pläne chemischer Natur, die jetzt so leicht von dem leichtgläubigen Teil des amerikanischen Kapitalistentums finanziell unterstützt werden, erfolgen, und es werden immer weniger Mißerfolge chemischer Fabriken eintreten, die seinerzeit im guten Glauben als ernsthafte Unternehmungen unterstützt worden sind.

Deshalb sollte jeder Chemiker, der als Berater in der Industrie zugezogen wird, vor allem im Auge behalten, daß ein Mißerfolg in der Beratung nicht nur auf ihm haften bleibt, sondern auf jedem Mitglied des chemischen Berufs, und dazu beitragen, den Tag hinauszuschieben, wo der Chemiker die ihm gebührende Stellung innerhalb der Nation erhalten wird[1]).

Der Kongreß und die chemische Industrie. Wie jede Industrie, so hängt auch der Erfolg der chemischen Industrie von wirtschaftlichen Bedingungen ab. Man muß imstande sein, zu einem höheren als dem Kostenpreise zu verkaufen. Es genügt nicht, daß man das Rohmaterial hat, die Arbeitskräfte und weiß, wie man zu arbeiten hat; man muß auch den Markt haben. Die Haltung der Konsumenten von Chemikalien in Amerika ist jedoch gewohnheitsmäßig der Begründung einer chemischen Industrie ungünstig gewesen.

Die folgenden Ausführungen aus einer Adresse von Dr. W. H. Nichols aus dem Jahre 1910 (J. Soc. Chem. Ind. 1910, Bd. 29, S. 1443) zeigen dies sehr deutlich:

„Wenn ein Vergleich zwischen der chemischen Industrie Amerikas mit der anderer Länder gemacht würde, so würde man finden, daß die Industrie in Amerika in vieler Hinsicht der irgendeines anderen Landes gleichwertig ist und in vieler Hinsicht auch eine führende Stellung einnimmt. Es ist eine allgemeine Anschauung, daß die amerikanische Industrie durch den Tarif verhätschelt worden ist und daher auf einer etwas unsicheren Grundlage beruht. Wie viele andere Meinungen der Öffentlichkeit ist dies nicht wahr. Bei der Betrachtung der Einfuhr

[1]) Diese Betrachtung verdient auch in Deutschland recht gewürdigt zu werden. Der Übersetzer.

ergibt sich, daß manche Chemikalien in Amerika nicht hergestellt werden und andere nur in verhältnismäßig geringem Umfang. Das kommt nicht von einem Mangel an Unternehmungsgeist unter den chemischen Industriellen, sondern daher, daß der Tarif für die Herstellung von vielen Chemikalien ausgesprochen ungünstig ist, die in Deutschland und in Europa in großem Maßstabe hergestellt werden und deren Hersteller in Amerika die Politik des ‚dumping' befolgen. Im amerikanischen Zolltarif werden alle Chemikalien unglücklicherweise unter A b s c h n i t t A aufgeführt. In der Geschichte verschiedener Revisionen des Tarifs hat man von seiten der Gesetzgeber diese Revisionen mit der Absicht unternommen, den Tarif zu erniedrigen, und man hat den Abschnitt A mit besonderem Enthusiasmus angefangen. Die Zollsätze dieses Abschnitts sind ständig ermäßigt worden, und viele Waren wurden auf die Freiliste gesetzt. Daher hat die chemische Industrie mit ständig niedrigeren Tarifsätzen zu kämpfen, während die Materialien, die sie verbraucht, in einer für die Industrie ungünstigen Lage gelassen worden sind. Im Interesse eines gerechten Ausgleichs ist zu hoffen, daß bei einer späteren Revision des Tarifs die amerikanischen Gesetzgeber ihre Tätigkeit am anderen Ende dieses Dokuments beginnen werden.

Ich glaube, man kann wohl sagen, daß die chemischen Industriellen Amerikas weder irgendwelche Begünstigungen jemals verlangt haben noch verlangen, die dazu beitragen, den Wert ihrer Produktion zu erhöhen. Man kann auch wohl behaupten, daß die chemischen Industriellen in keiner Weise durch Verabredungen oder ‚pools' untereinander in Beziehung getreten sind, obwohl sie auf gegenseitige freundschaftliche Beziehungen Wert gelegt haben. Wenn es auch Ausnahmen von dieser Regel gibt, kann man diese Anschauung doch vertreten, und sie dürfte auch von allen Konsumenten von Chemikalien vertreten werden, die mit den Verkäufern der verschiedenen Gesellschaften zu tun haben.

Man darf daher ruhig sagen, daß der amerikanische Chemiker und Industrielle durchaus tüchtig gewesen ist und zum Reichtum und der Größe Amerikas viel beigetragen hat. Das Volk der Vereinigten Staaten und seine Vertreter im Kongreß haben zu wiederholten Malen dem amerikanischen Chemiker und Industriellen gesagt: ‚So weit und nicht weiter werden wir euch helfen.' Chemiker und Industrielle haben alles getan, was unter diesen Umständen geleistet werden konnte; wenn sie nicht genügend Kapital für alle Unternehmungen heranziehen konnten, die sie für wünschenswert hielten, so geschah es aus dem Grunde, daß das Kapital vorteilhafter anderswo gebraucht werden konnte. Und das Geld hat nun einmal die hartnäckige Angewohnheit, dorthin zu gehen,

wo es den größten Ertrag erzielen kann — lange Wartezeiten und ungewisse Ergebnisse besitzen keinerlei Reize für das Kapital."

Die feindliche Haltung des Kongresses gegenüber der amerikanischen Farbenindustrie. Die Gesetzgeber der Vereinigten Staaten wußten, daß die Teerfarbstoffe fast allein in Deutschland hergestellt werden; sie wußten, daß diese Farben wesentlich für das Gedeihen und die Fortführung von Unternehmungen in Amerika waren, und zwar nicht für eigentlich chemische Unternehmungen, sondern für Werke, die große Mengen an Waren jährlich herstellten und viele Arbeiter beschäftigten; sie wußten auch, daß man vor über 30 Jahren Versuche gemacht hatte, diese Farbstoffe in Amerika herzustellen, und daß man dauernd und mit Überlegung es abgelehnt hatte, wirtschaftliche Bedingungen zu schaffen, wie sie von seiten der Sachverständigen für die Errichtung einer unabhängigen Teerfarbenindustrie in Amerika für notwendig gehalten wurden. Sie wußten ferner, daß diejenigen Teerfarbstoffe, die in Amerika hergestellt werden, nur durch Mischung von Farbstoffbestandteilen zu gewinnen sind, welche, wie ihnen wohlbekannt war, fast nur aus Deutschland eingeführt wurden, und welche auch nicht mit Gewinn in den Vereinigten Staaten hergestellt werden konnten. Endlich wußten sie auch, daß wenn aus irgendeinem Grunde diese Farbstoffe nicht aus Deutschland erhältlich wären, die Herstellung bedeutender Warenmengen und die Beschäftigung vieler Arbeiter in Amerika unterbrochen und zwar in sehr ernstlicher Weise unterbrochen werden dürfte.

Die Wirkung des europäischen Krieges. Kurz nach dem Ausbruch des europäischen Krieges überschüttete die Tagespresse, obgleich sie wußte, was unsere Gesetzgeber absichtlich und mit vollem Verständnis der Umstände getan hatten, die amerikanischen Chemiker und die amerikanischen Industriellen mit einer Lawine von scharfen und ungerechten Vorwürfen, weil sie das nicht täten, was unsere Gesetzgeber mit vollem Verständnis und dauernd unmöglich gemacht hatten.

Vorwürfe der Presse. Der hauptsächliche Vorwurf gegen die amerikanischen Chemiker besteht darin, daß sie Farbstoffe herstellen sollten, weil sie z. B. für die Textilindustrie eine Lebensnotwendigkeit darstellen. Aber der amerikanische Chemiker hat ja dauernd gesagt, daß er nicht imstande sei, diese Farben zu Preisen zu fabrizieren, wie sie in Amerika von den ausländischen Fabrikanten — besonders den deutschen — gefordert würden, und daß er sie deshalb nicht herstellt.

Die Farbstoffverbraucher sind ja keineswegs daran gehindert, sich

mit der Farbstofffrage auch praktisch zu befassen; sie haben, wie andere, das Recht, ihr eigenes Geld oder das anderer Leute in derartigen Unternehmungen zu investieren, und wenn, wie sie sagen, diese Farbstoffe so notwendig für ihre Existenz sind, so könnte irgendein Verlust, den sie auch bei der Herstellung von Farbstoffen erleiden, gerechterweise als eine Versicherungsprämie für ein dauerndes, ununterbrochenes Geschäft betrachtet werden. Wenn man aber diese Summe als Versicherungsprämie für zu groß hält, so erscheint sie sicherlich auch zu groß für den chemischen Industriellen, der dadurch gezwungen wäre, zugunsten des nicht rentablen Farbengeschäfts andere Erwerbszweige aufzugeben.

In einem Artikel „Die Diskussion über die Farbstoffe wird immer schärfer" schreibt das Journal of Commerce am 29. Januar 1915: „Wenig Vertrauen schenkt man Auslassungen, welche von Leuten mit deutschen Namen herrühren." Um diesen Vorwürfen die Spitze abzubrechen, möchte ich hervorheben, daß mein Vorname und mein Vatersname ganz und gar deutschen Ursprungs sind und daß ich von deutscher Herkunft bin[1]). Als ich in Michigan geboren wurde, war mein Vater naturalisierter Bürger der Vereinigten Staaten und meine Mutter war im Staate Michigan geboren. Ich war auf der Schule in den Vereinigten Staaten und besuchte 5 Jahre die Universität von Michigan und 3 Jahre die Universität von Chikago. Von dort ging ich als Angestellter in die größte Teerfarbenfabrik der Welt — in die deutsche Zweigniederlassung — und blieb dort 9 Jahre und 5 Monate, indem ich zwischen New York und der Filiale je nach Erfordernis hin und her reiste. In den letzten 9 Jahren und 3 Monaten habe ich mein Bureau in New York, und obschon ich dort auch für deutsche Häuser gearbeitet habe, so hat doch die gesamte Einnahme, die ich von diesen direkt oder indirekt bezogen habe, kaum das Gehalt eines ziemlich untergeordneten Office boy erreicht. Ich zweifle nicht, daß diese Feststellung mich von dem Verdacht befreien wird, ein deutscher Spion zu sein oder im Solde deutscher Interessen zu stehen. Ich bin durchaus Amerikaner.

Im ganzen lassen sich die Vorwürfe der Presse in zwei Gruppen teilen.

1. Der gegenwärtige Farbstoffmangel und die Unerreichbarkeit des amerikanischen Marktes für die deutschen Produzenten liefert eine

---

[1]) Die Tatsache, daß der Verfasser sich ganz ausdrücklich bemühen muß, seine gute amerikanische Gesinnung trotz seines deutschen Namens zu beweisen, ist auch als ein Dokument aus den Tagen der „Neutralität" Amerikas zu bezeichnen. Der Übersetzer.

ungewöhnlich günstige Gelegenheit für die Herstellung von Teerfarbstoffen in Amerika.

2. Die chemischen Industriellen in Amerika sollten Teerfarbstoffe herstellen.

Kein Farbstoffmangel. In bezug auf die erste Frage ist es von Bedeutung, sich einmal ernsthaft zu fragen: Besteht denn überhaupt ein Mangel? Eine verständige Lektüre der verschiedenen Zeitschriften des Textilwarenhandels und der Textilabteilungen der täglich erscheinenden Handelszeitungen seit Mitte August läßt die Frage nach einem tatsächlichen Mangel ziemlich offen und sogar eine negative Antwort hierauf höchst wahrscheinlich erscheinen.

In einem Anhang zu diesem Vortrag sind eine Anzahl von Zeitungsäußerungen wiedergegeben, welche zur Aufklärung dieser Frage wesentlich beitragen.

Nach diesen Äußerungen ergibt sich ungefähr die folgende Situation: Beim Ausbruch des Krieges waren die amerikanischen Baumwollfabriken mit Baumwolle überladen, welche sie 13—15 Cents pro Pfund kostete: kurz nach dem Ausbruch des Krieges ging aber der Preis der Baumwolle stark herunter, und zwar bis auf 6 Cents. Verkäufer von gefärbten Baumwollwaren betonten, daß der Farbstoffmangel sie in genügender Weise dazu berechtigte, höhere Preise für diese gefärbten Waren zu verlangen, als dem Baumwollpreis entsprach. Käufer von gefärbten Baumwollwaren hoben dagegen hervor, daß der Tagespreis der Baumwolle ausschlaggebend sein müsse; die Käufer wollten daher nicht kaufen und die Verkäufer nicht die Preise reduzieren. Inzwischen stiegen die Farbstoffverschiffungen, die zeitweise stark beschränkt gewesen waren, wieder an, und im Jahre 1914 stellte sich der Wert der importierten Alizarin- und anderen Teerfarbstoffe, Indigo und Anilinsalze auf nur 633 616 Dollar geringer als 1913, d. h. die Gesamteinfuhr für 1913 betrug rund 10 Mill. Dollar und für 1914 9,43 Mill. Dollar, oder in anderen Worten: der Wert der Einfuhr des letzten Jahres betrug 93,4 % von der Einfuhr des Jahres 1913. Im Jahre 1912 betrug die Einfuhr rund 10,39 Mill. Dollar, d. h. 1913 wies nur eine Einfuhr von 96,9 % des Jahres 1912 auf, oder eine Mindereinfuhr von 322 000 Dollar. Niemand klagte im Jahre 1913, daß dieser Rückgang gegenüber dem Jahre 1912 die Schuld der amerikanischen Chemiker sei. Es ergibt sich daher, daß überhaupt keine ernsthafte Farbennot existiert. Hiermit fällt auch der Hauptgrund fort, den die Presse der Vereinigten Staaten als besonders dringend bezeichnete, um auf die Notwendigkeit der sofortigen Begründung einer großen Teerfarbenindustrie in Amerika hinzuweisen.

In diesem Zusammenhang ist es auch von Interesse, zu erfahren, was William G. Garcelon, der Sekretär des Baumwollspinnerklubs von Boston, am 13. Januar in dem Patentausschuß des Abgeordnetenhauses sagte:

„Ich nehme an, daß es viele Baumwollspinnereien in Amerika gibt, die unter dem Farbstoffmangel leiden. Die Berichte, welche ich erhalten habe, zeigen, daß die Färbereien sich große Mühe geben, Kunden zu finden, und daß ihnen dies auch in den meisten Fällen gelingt. Die Schwierigkeit liegt aber tiefer, als es den Anschein in der Farbstofffrage hat, weil die Fabriken ihre Waren nicht verkaufen können. Wenn sie ihre Waren hier in Amerika oder sonstwo verkaufen könnten, so würden sie auch mehr Farbstoffe kaufen als jetzt der Fall ist.

Es liegt noch ein anderes Problem vor, das den Baumwollmarkt stark beschäftigt, nämlich die Aufgabe, eine Jahresproduktion an Baumwolle, die man zu 13—15 Cents gekauft hat und die nun infolge des Krieges nur noch 6—7 Cents pro Pfund wert ist, abzusetzen, weil die Baumwollproduzenten und Spinnereien große Vorräte an vorher gekaufter Baumwolle besitzen und die Käufer ihre Waren zu 6 Cents verlangen. Diese Lage ist natürlich für die Baumwollfabriken höchst ungünstig. Die Baumwollspinnereien von New England sind mit Ausnahme einiger Spezialwerke bzw. von Fabriken mit langjährigen Abschlüssen nicht beschäftigt. Viele von ihnen arbeiten nur 4 oder 5 Tage und kürzen die Arbeitszeit soweit als irgend möglich wegen der Geschäftslage ... Die Pagebill hat kürzlich eine eingehende Besprechung dieser Verhältnisse herbeigeführt, aber ich will hier nur sagen, daß es wahrscheinlich besser für die Baumwollspinnereien von New England gewesen wäre, wenn der Preis der Baumwolle 12—15 Cents betragen haben würde, weil wir ja auch unsere Baumwolle zu 13—15 Cents gekauft haben, und jetzt, wo die Käufer versuchen, unsere Waren zu 6 Cents zu kaufen, sind wir in einer außerordentlich bedenklichen Klemme."

Die Vereinigten Staaten müssen unabhängig sein. Neben dem vermeintlichen Farbstoffmangel betonte auch die amerikanische Presse, daß die amerikanische Industrie von Europa unabhängig sein müßte in bezug auf solche unbedingt notwendigen Produkte, wie es Farbstoffe sind. Diese Anschauung gründete sich auf eine ähnliche Überlegung, wie sie auch Lord Moulton anwandte, nämlich auf die Tatsache, daß man mit Hilfe einer Produktion von Farbstoffen im Werte von 1 Dollar für 100 Dollar Fabrikate herstellen könne. Wenn man zugibt, daß Farbstoffe wirklich so wichtig sind, und wenn

ein solch wichtiger Bestandteil eines Fabrikats in Amerika hergestellt werden sollte, so ergibt sich eine zweite Frage.

Die Dividenden der deutschen Farbwerke betrugen im Jahre 1912 etwa 10 %. Zur Erörterung dieser Frage kann man annehmen, daß sie 25 % betragen, und weiter, daß der Fabrikant, der für 100 Dollar Fabrikate herstellt, 10 % oder 10 Dollar dabei gewinnt. Der Textilwarenfabrikant verdient daher 10 Dollar in dem Falle, wo der Farbenfabrikant nur 25 Cents verdienen kann, oder wahrscheinlich nur 10 Cents, wenn er so billig wie der deutsche Fabrikant liefern kann. Die amerikanischen Farbenfabrikanten haben sich aber niemals durch einen Gewinn von höchstens etwa 25 Cents verlocken lassen. Der Textilwarenfabrikant gibt seinen Gewinn von 1 Dollar irgendwie aus, der amerikanische Farben- und Chemikalienproduzent kümmert sich nicht darum, daß er eine Ware im Werte von 1 Dollar herzustellen hilft. Daher interessiert ihn das ganze Geschäft überhaupt nicht. Er versucht, auf andere Weise mehr zu verdienen, aber der Textilwarenfabrikant behauptet, es wäre eine höchst notwendige Angelegenheit, daß man ihm die Farbstoffe liefere.

Die Farbstoffverbraucher müssen Farbstoffe herstellen. Wenn die Farbstoffe für die Textilindustriellen eine derartige Lebensnotwendigkeit bedeuten, und wenn die amerikanischen Farbenproduzenten sie nicht herstellen wollen, warum investieren die Textilindustriellen nicht ihr Kapital in einer Farbenfabrik und übernehmen auch das Risiko einer derartigen Fabrikation, die ihnen unter allen Umständen für den Bezug ihrer Farbstoffe und den daraus eventuell entstehenden Gewinn ebenso sicher wie die Herstellung von Seife für ihren eigenen Bedarf ist? Es gibt keinen ethischen oder kaufmännischen Grund gegen diese Kapitalinvestierung.

Selbst wenn der Textilindustrielle unter diesen Bedingungen keinen Erfolg haben würde, so würde er noch gewinnen. Der amerikanische Farben- und Chemikalienproduzent dagegen würde stets verlieren, weil es ihm nicht gelingen würde, seinen Aktionären eine Dividende zu bezahlen, die letztere ja nun einmal zu verlangen die unglückliche Gewohnheit haben. Wenn es dem Textilwarenfabrikanten eine Aufwendung von 1,50 Dollar kostet, um für 1 Dollar Farben herzustellen, würde er 50 Cents zuviel ausgegeben haben, d. h. er würde eine Versicherungsprämie von 5 % bezahlen, um einen sicheren Gewinn von 95 % einzustreichen. Wenn aber die Farben- und Chemikalienproduzenten gezwungen wären, eine Ware zu 1 Dollar zu verkaufen, die sie selbst 1,50 Dollar kostete, so würde ihr Eigentum bald in die Hand des Gerichtsvollziehers übergehen.

Wenn man daher annimmt, daß die Sicherheit unserer Textilindustrie und ähnlicher Gewerbe verlangt, daß diese Produkte in Amerika hergestellt werden, so folgt auch, daß das finanzielle Risiko, welches mit der Herstellung von Farben verknüpft ist, auf die Farbstoffverbraucher fallen muß. Auf diese Forderung sind aber bisher die Farbstoffverbraucher in Amerika nicht genügend eingegangen.

Wenn es besonders weise und verständig für die Textilindustriellen ist, sich nicht mit der Herstellung von Farbstoffen in Amerika zu befassen, obwohl sie die Farbstoffe unter allen Umständen brauchen, — wie kann es dann als eine besonders kluge Handlung bezeichnet werden, wenn der amerikanische Chemikalienfabrikant, der auf anderen Gebieten gute Erfolge aufzuweisen hat, Millionen Dollar baren Geldes und Jahre voll Mühe und Arbeit riskieren sollte, um 25 Cents zu gewinnen, wenn es sich auf der anderen Seite nur darum handelte, daß die Textilwarenfabrikanten das in diese Unternehmungen gesteckte Kapital und die daraus sich ergebenden Gewinne erhalten würden, und wenn selbst bei einem Verlust von 50 Cents pro Dollar die Farbstoffverbraucher in diesem Falle auf ihre Kosten kommen würden?

Ich zweifle nicht, daß die Aktionäre unserer verschiedenen chemischen Fabriken einem derartigen Wagnis Widerstand leisten würden. Seit dem Beginn des Krieges haben die Verkäufer von gefärbten Baumwollwaren nach dem „Wolf" zu schreien die Neigung gehabt, und zwar reichlich oft, und die Käufer von Baumwollwaren haben ihnen keinen Glauben geschenkt. Wenn aber die Käufer von Baumwollwaren, welche die Verkäufer von Baumwollwaren besser kennen als die Fabrikanten von Chemikalien, diesen Verkäufern nicht Glauben schenken wollen, welchen Grund haben dann die Chemikalienfabrikanten, um den Verkäufern zu glauben, daß man gewaltige Geldsummen aufwenden müsse und vielerlei Mühe, um den Verkäufern zu helfen?

Patriotismus und Geschäft. Eine Antwort, welche sehr treffend zu sein scheint, besteht darin, daß die Chemikalienfabrikanten genügendes patriotisches Empfinden besitzen sollten, um ihr Geld zu verlieren, und nicht nur ihr Geld, sondern auch das Geld ihrer Aktionäre, zu dem alleinigen Zwecke, den Textilindustriellen zu helfen. Hierüber sagt das „Journal of Commerce" am 5. Oktober 1914: Es gibt gewisse Kaufleute, welche glauben, daß aus patriotischen Motiven heraus größere Käufe fremder Waren in dieser Zeit nicht stattfinden sollten. Aber diese Anschauung ist nicht so besonders patriotisch, wie man ursprünglich

glauben sollte, und bei ruhiger Betrachtung der Lage ergibt sich, daß diese dauernden Aufforderungen von seiten der Besitzer fremder Waren erfolgen, die eine gute Gelegenheit suchen, diese Waren loszuwerden.

Wenn der Patriotismus die Käufer von Baumwollwaren oder die Verkäufer nicht dazu veranlaßt, mehr für Waren zu bezahlen, welche in den Vereinigten Staaten hergestellt werden als für aus dem Ausland stammende Ware, wie sollte dann der Patriotismus die Chemikalienfabrikanten dazu veranlassen, sich mit vollem Bewußtsein einem Plane zuzuwenden, in dem sie sicherlich Geld verlieren würden?

Warum die amerikanischen Farbenindustriellen nicht konkurrieren können. Die Antwort hierauf, ob man wirklich sein Geld verliere und warum, setzt die Bekanntschaft mit der Geschichte der Farbenindustrie voraus, die man kurz wie folgt zusammenfassen kann:

Der gesamte Weltverbrauch an Teerfarben aller Arten beträgt in einem Jahr sicherlich weniger als 100 Mill. Dollar; bereits seit 1879 hat man in Amerika versucht, diese Fabrikation oder einen Teil derselben Deutschland zu entziehen; nicht nur Amerika, sondern auch die chemischen Fabrikanten in Belgien, Frankreich, England, Italien, Rußland und der Schweiz haben sich in dieser Richtung bemüht, und alle sind gescheitert. Es besteht keinerlei wirklicher Grund, jetzt einen glänzenden und unmittelbaren Erfolg zu erhoffen.

Ende 1912 setzte Deutschland für 51,54 Mill. Dollar Farbstoffe ab. Hierauf folgte die Schweiz mit einem Absatz von 3,79 Mill. Dollar. England war die ursprüngliche Heimat der Teerfarbenindustrie, aber die Deutschen rissen diese Industrie an sich, so daß Ende 1912 England aus Deutschland für 6,28 Mill. Dollar Farbstoffe bezog.

Im Fiskaljahr 1911/12, das bis zum 30. Juni reicht, bezahlten die deutschen Farbenfabriken 21,74 % ihres Aktienkapitals, im folgenden Fiskaljahr 24,96 %, und in beiden Jahren waren die Dividenden der Farbenfabriken mehr als 10 % höher als die Durchschnittsdividende der deutschen chemischen Industrie im ganzen. Mit anderen Worten: die deutsche Farbenindustrie wird immer stärker, und zwar nicht nur relativ, sondern auch sogar in der Kriegszeit, denn ihre Konkurrenten werden immer abhängiger von ihr. Dies ergibt sich auch aus der Tatsache, daß England und Frankreich schneller und schärfer dadurch betroffen wurden, daß es ihnen nicht gelang, Farbstoffe und Farbmaterialien infolge des Krieges von Deutschland zu beziehen. So wurden beide

Länder wesentlich stärker geschädigt als Amerika, obwohl sowohl in Frankreich wie in England Zweigniederlassungen der deutschen Farbenfabriken bestanden. Es muß auch hervorgehoben werden, daß in der Frühzeit der Teerfarbenindustrie Frankreich eine besondere Bedeutung besaß, nicht nur wegen der Erfindung von Farbstoffen, sondern auch wegen seiner Fabrikation, aber auch Frankreich hat gegenüber Deutschland das Feld räumen müssen.

Die Gleichgültigkeit der Farbstoffverbraucher. Jetzt wird der amerikanische Chemikalienfabrikant gedrängt, in Amerika eine der deutschen gleichwertige Teerfarbenindustrie zu schaffen, welche die Bedürfnisse Amerikas voll zu befriedigen imstande ist. Wenn man das will, so bedeutet das gleichzeitig, daß der amerikanische Chemiker lernen muß, über 1200 verschiedene chemische Produkte im Großbetrieb zu niedrigen Preisen und von vorzüglicher Beschaffenheit herzustellen, Produkte, die sich scharf voneinander unterscheiden, die besondere Fabrikationseinrichtungen erfordern und auch eine eingehende und sorgfältige Überwachung eines jeden Prozesses benötigen. Die Textilindustriellen könnten das Problem dem amerikanischen Chemikalienfabrikanten dadurch erheblich erleichtern, daß sie ihm Aufschlüsse geben über die chemische Natur aller Farben, welche sie benutzen, über den jährlichen Verbrauch jeder einzelnen Farbe und über die Durchschnittspreise, zu denen sie gekauft haben. Sollte es sich dann ergeben, daß die amerikanischen Textilindustriellen etwa mit 400 von 900 Farbstoffen zufriedengestellt werden könnten, so würde sich vielleicht ergeben, daß nur 200—300 Zwischenprodukte ausreichen würden, und damit würde sich die Schwierigkeit für die Farbstoffherstellung um 50 % reduzieren. Diese Überlegung ist nicht so ganz unvernünftig, da ja 7 Farben imstande gewesen sind, an Stelle der 86 verschiedenen Farben, die man im Nahrungsmittelgewerbe gebraucht hatte, zu treten, nachdem das Verbot der übrigen Farben durch die Regierung erlassen worden ist. Die Textilindustriellen lehnen es aber absolut ab, selbst bis zu diesem Grade gemeinsam mit den Farbstoffproduzenten zu arbeiten.

Im Vergleich mit dem Bedarf der Textilindustriellen sollten die Chemikalienfabrikanten sicherlich nicht weniger als 5 Mill. Dollar investieren und einige Jahre hindurch die 900 verschiedenen Farbstoffe und verlangten Zwischenprodukte herstellen, damit die Farbstoffverbraucher dann zugunsten des chemischen Industriellen eine verläßliche Mitteilung über ihren gegenwärtigen Verbrauch liefern könnten. Die Textilindustriellen und anderen Farbstoffverbraucher könnten eine solche Liste für höchstens 1000 Dollar herstellen. Wenn die Farb-

stoffverbraucher aber gegenüber dieser kleinen Geldausgabe so widerspenstig sind und das Farbstoffproblem noch mehr verwirren, anstatt es um über 50 % zu vereinfachen, so scheint der Schluß nicht ganz ungerechtfertigt, daß diese Farbstoffverbraucher schon lange vorher geschrieen haben, bevor ihre Interessen verletzt wurden, und daß der Schaden, den sie erlitten haben, ihnen nicht die Ausgabe von 1000 Dollar wert ist, um festzustellen, wie die Lage verbessert werden kann. Es ist für mich unter allen Umständen schwierig, zu glauben, daß, wenn die Farbstoffverbraucher in Amerika diese geringen Ausgaben nicht tragen wollen, sie wirklich ernstlich geschädigt sind, oder ob sie überhaupt Schaden erlitten haben.

Das Publikum und die Farbenindustrie. Das große Publikum hat ein Recht, zu erfahren, was es bedeuten würde, wenn man für 10 Mill. Dollar Farbstoffe in Amerika herstellte; es würde über 5 Mill. Dollar Kapital erfordern und würde höchstens 7000 Arbeiter in der Produktion und im Verkauf der Farbstoffe und bei der Herstellung der notwendigen Chemikalien beschäftigen, und es würde sich dabei schließlich nur eine Verminderung unseres Einfuhrhandels um 0,4 % ergeben.

Ich sage allen Ernstes, daß diese Agitation unserer Presse und dieses Geschrei des großen Publikums, daß die chemischen Industriellen in Amerika sofort Teerfarben herstellen sollten, dem Sturm in einem Glase Wasser gleicht, und ich glaube, daß meine Ausführungen reichlich genügen, um demgegenüber als ungläubiger Thomas aufzutreten. Ich bin jedenfalls zu dem Ergebnis gekommen, daß, wenn Teerfarbstoffe in Amerika hergestellt werden müssen, die Verbraucher der Farbstoffe die einzigen sind, die dieses Unternehmen auch riskieren sollen. Sie sollten vorangehen und das Geld ausgeben, die notwendigen Verluste bezahlen, da sie ja in der Lage sind, diese Verluste ohne großen Schaden selbst zu tragen. Wenn das unmöglich ist, so muß die Sache mit öffentlichen Mitteln unternommen werden.

Das „Wall Street Journal“ vom 28. Dezember 1914 sagt: „Die Farbstoffverbraucher sind mehr oder weniger empört darüber, daß die Fabrikanten Amerikas von anderen Ländern und besonders von Deutschland in der Farbenversorgung abhängen. Sie fragen, warum haben unsere chemischen Gesellschaften nicht genügend Versuche gemacht, um synthetische Farbstoffe, ätherische Öle und synthetische Riechstoffe herzustellen, zu deren Fabrikation Deutschland fast ein Monopol erworben zu haben scheint?

„Die Farbstoffverbraucher sagen, daß die General Chemical Co.

mit ihren großen Kapitalien und andere Gesellschaften in ähnlicher Lage genügend Unternehmungsgeist haben sollten, um einen Teil ihrer großen Gewinne zu Experimentaluntersuchungen zu verwenden, die uns gestatten würden, synthetische Farbstoffe ohne die Hilfe anderer Länder herzustellen, und die es dadurch verhindert haben würden, daß die amerikanischen Fabrikanten schwer zu leiden haben, seit die Einfuhr durch den Krieg behindert wurde. Sie betonen, daß die Interessen der amerikanischen Fabrikanten unmittelbarem Gewinn und ungewöhnlich hohen Dividendenzahlungen an die Aktionäre vorgehen sollten."

Das ist meiner Ansicht nach eine kindische Ansicht. Am 7. Januar 1915 schrieb die „Indianapolis News": „Wenn die Chemikalien- und Farbstoffabrikanten, die allzu ängstlich sind, um das auszuführen, was vielen eine außergewöhnliche Industrie erscheint, so können sie nicht dazu gezwungen werden, sich mit einer derartigen Sache zu befassen." Es ist ein großer Trost, zu erfahren, daß die chemischen Industriellen ihr Geld nicht verschwenden müssen und auch nicht dazu gezwungen werden können, ihr Geld auszugeben, wie es irgendeinem gefallen würde, es ihnen vorzuschreiben.

Rauch liefert keine Farbstoffe. Die Tagespresse entdeckte sicherlich nicht die Teerfarbenindustrie, noch brachte sie dem amerikanischen Publikum die ersten Nachrichten über die Existenz einer Teerfarbenindustrie. Einige der Mitteilungen, auf die die „Indianapolis News" ihre Anschauungen stützt, daß viele die Teerfarbenindustrie als eine Ausnahmeindustrie betrachten, ist wahrscheinlich ebenso exakt wie die Mitteilung, welche sich in einem Artikel von George H. Cushing in der Novemberausgabe der „Technical World Magazine" findet. Auf S. 335 findet sich bei Mr. Cushing eine Abbildung des Schornsteins eines Kesselhauses, aus dem eine Wolke von Rauch entströmt. Unter diese Rauchwolke hat er nun geschrieben: „Dadurch, daß wir Produkte fortwerfen, müssen wir von Deutschland kaufen. Alle Anilinfarben sind Nebenprodukte der Kohle; Pittsburgh, Cincinnati, Chikago und Cleveland strömen ganze Fässer von wertvollen Farben täglich in die Luft aus, und dann wenden wir uns an Deutschland, um dort unsere Farbenversorgung zu decken." Die „Literary Digest" vom 7. November 1914 druckt diese bemerkenswerte Neuigkeit (!) beifällig ab.

Herr Cushing und die Herausgeber der „Technical Worlds Magazine" und der „Literary Digest" scheinen insgesamt den Unterschied zwischen Verbrennung und Destillation vergessen zu haben. Für diejenigen, welche in der Lage sind, dem amerikanischen Publikum

klarzumachen, daß man Farbstoffe aus Rauch herstellen kann, gilt eigentlich nur die Bemerkung, daß es sich um den plattesten Unsinn handelt, den man sich nur denken kann.

Es würde wahrscheinlich diese Herren sehr in Verwunderung setzen, wenn sie hören, daß eine einzige Teerfarbenfabrik den Rauch von 22 Fabrikschornsteinen tagtäglich abgibt und niemals aus den 800 Tonnen Kohle, die man dort täglich verbrennt, eine Unze Farbstoffe gewinnt, sondern auf eine Entfernung von über 250 Meilen Teer und Teerprodukte bezieht, um daraus Farbstoffe herzustellen.

Ein jedes elementare Lehrbuch der Chemie beschreibt und betont den Unterschied zwischen Verbrennung zur Krafterzeugung und Destillation zur Teererzeugung, und trotzdem werfen diese wunderbaren Entdecker neuer Wahrheiten ohne weiteres solche fundamentalen Unterschiede beiseite und wollen dem amerikanischen Chemiker erzählen, daß alles, was erforderlich ist, um Farbstoffe herzustellen, nur darin besteht, ein Fliegennetz über einen Schornstein zu legen; weil aber solch Geschwätz die Ansichten von vielen beeinflußt, daß die Farbstofffabrikation eine ungewöhnlich gute Gelegenheit für die amerikanischen Fabrikanten biete, so sagt die „Indianopolis News“ einfach, die Chemikalien- und Farbenindustriellen in Amerika seien furchtsam, und die „New York Times“ vom 5. September sagt, sie brauchten mehr Mut. Wer die Tatsachen kennt, weiß, daß der amerikanische Fabrikant klug daran tut, wenn er sich von Versuchen auf dem Gebiet der Farbenindustrie fernhält. Die Chemiker und chemischen Industriellen der ganzen Welt außerhalb Deutschlands sind nicht imstande gewesen, das Farbstoffgeschäft Deutschland zu entreißen. Sie haben mehr und mehr Absatzgebiete an Deutschland verloren, und Millionen von Dollars sind dabei nutzlos ausgegeben worden. Wenn der amerikanische Chemikalienfabrikant es ablehnt, sich mit derartigem zu befassen, so ist es gänzlich unvernünftig, ihm den Vorwurf der Ängstlichkeit zu machen.

Diejenigen, welche unsere Tageszeitungen herausgeben, sind Drucker. Aber diese Herausgeber üben nicht alle Druckarten aus, sonst würden sie auch alle jene bedruckten Zettel und Druckpapiere liefern im Werte von 1,5 Mill. Dollar, die jährlich nach Amerika und hauptsächlich aus Deutschland eingeführt werden. Sind die Eigentümer unserer Tageszeitungen zu ängstlich, um solche Drucksachen zu liefern? Es scheint

vielen, daß dies eine besondere Industrie ist. Ich glaube, daß die Besitzer der Tageszeitungen unangenehm berührt sein würden, wenn jemand käme und ihnen sagte, und zwar als etwas ganz Neues, daß Amerika für 1,5 Mill. Dollar Druckpapiere im Jahr einführe. Wie sollten daher die Chemiker Amerikas ruhig bleiben gegenüber solchen „Ausnahmeindustrien", wie sie die Tagespresse entdeckt zu haben glaubt?

England braucht Schutzzölle. Die „Indianopolis News" wendet sich in derselben Nummer gegen einen Zolltarif auf Farbstoffe mit der Motivierung, daß der Bedarf für eine unabhängige Gewinnung von Chemikalien und Farbstoffen in England eine gute Aufnahme gefunden habe und England unterstütze eine Politik des Freihandels. Tatsächlich ist die Aufnahme dieser Vorschläge in England ablehnend gewesen, und zwar fast ganz einstimmig. Die Farbstoffverbraucher lehnen es ab, sich an einem Farbstoffunternehmen zu beteiligen. Sie lehnen es ab, sich für zukünftige Lieferungen zu binden, und sie lehnen es auch ab, sich in irgendeiner Weise für eine solche Politik einzusetzen, obwohl sogar die englische Regierung ihnen anbietet, die Hälfte des notwendigen Kapitals selbst zu tragen, und trotz alledem wollen die Farbstoffverbraucher nicht eine gleiche Summe von 7,5 bzw. 5 Mill. Dollar aufbringen. Weshalb? Die Antwort ist: daß sie einen Schutzzoll fordern, und zwar einen so hohen, daß Deutschland nach dem Kriege nichts mehr nach England verkaufen kann. Auch Rußland soll ähnliches versucht haben, aber ohne Erfolg.

Das unabhängige Deutschland. Die „Boston Evening Transcript" vom 21. Dezember 1914 schreibt: „Es ist keine Frage des Rohmaterials, weil wir nach Deutschland mehr als die Hälfte dessen bringen, was man dort verbraucht. Die deutsche Farbstoffindustrie ist fett geworden infolge unserer sträflichen Gleichgültigkeit gegenüber den Interessen unseres eigenen Volkes." — Tatsächlich aber lieferte Amerika niemals an Deutschland einen Teil des Rohmaterials an Steinkohlenteer. Seit 1905 war Deutschland in bezug auf die Rohmaterialversorgung der Teerfarbenindustrie völlig unabhängig von allen Völkern der Welt. Deutschland hat sich bereits in der Mitte der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts unabhängig gemacht.

Das andere von den Zeitungen und anderen schlecht informierten Personen vorgeschlagene Hilfsmittel besteht darin, unser Patentwesen durch die Einführung des Ausführungszwangs zu ändern; denn durch radikale Änderung unserer Patentpolitik seien wir sofort in der Lage, eine selbständige Teerfarbenindustrie zu erhalten.

Der englische Ausführungszwang. Frankreich war in den ersten Jahren der Teerfarbenindustrie sehr bedeutend auf dem Gebiet der Erfindung und der Herstellung von Farbstoffen tätig, ebenso England, und Frankreich hat stets einen scharfen Ausführungszwang in seinem Patentgesetz gehabt. Im Jahre 1907 wurde auch in England der Ausführungszwang gesetzlich festgelegt, infolge der heftigen Agitation der englischen Farbenindustriellen, die sogar dem englischen Publikum versprachen, daß nach Einführung des Ausführungszwanges sofort eine unabhängige Teerfarbenindustrie in England entstehen würde. Nachdem das Gesetz mehr als $6^1/_2$ Jahre in Kraft gewesen ist und nachdem England nicht mehr länger imstande ist, mit Deutschland Handel zu treiben — wie stellte sich nun das Ergebnis? War England wirklich imstande, seinen eigenen Bedarf an Teerfarben zu decken? Sicherlich nicht. Und Frankreich? Ebenfalls nicht. Wenn aber keins dieser Länder imstande war, seinen Teerfarbenbedarf zu decken, als der Handelsverkehr mit Deutschland aufhörte, war dann der Ausführungszwang die Ursache dieser Verhältnisse? Wenn das nicht der Fall war — was war denn überhaupt der Grund? Sicherlich hinderte der Ausführungszwang die Änderung dieser Verhältnisse nicht. Wenn der englische Ausführungszwang und die 56 Maßregeln, die jetzt in Kraft sind, um die Ausführung von Patenten zu erzwingen, völlig gescheitert sind und es nicht vermocht haben, in $6^1/_2$ Jahren eine Teerfarbenindustrie großzuziehen, die seinerzeit durch fünf englische Teerfarbenfabriken vertreten war (jede dieser Fabriken stellte gewisse Zwischenprodukte der Farbenindustrie her, und einige von ihnen führten diese Zwischenprodukte auch zeitweilig nach Deutschland aus), wenn also diese fünf englischen Farbwerke einschließlich des neuen englischen Ausführungszwangs nicht imstande waren, eine Farbenproduktion im Werte von 6 Mill. Dollar im Jahre 1912 zu beschaffen und dadurch die Unabhängigkeit von Deutschland herbeizuführen — wie kann irgend jemand sich unterstehen, anzunehmen, daß, wenn wir den englischen Ausführungszwang gesetzlich einführten, wir eine bedeutende Teerfarbenindustrie sofort oder innerhalb einer angemessenen Zeit (within any reasonable time) begründen könnten?

In einem Vortrag „Der Ausführungszwang im Patentwesen" von Oliver Imray und Hugh Fletcher Moulton aus London, welcher der internationalen Vereinigung zum Schutze des gewerblichen Eigentums auf dem Londoner Kongreß im Juni 1912 vorgelegt wurde, fassen die beiden Autoren die Wirkung des englischen Ausführungszwanges wie folgt zusammen: „Die erhaltenen Ergebnisse sind daher

unendlich gering im Vergleich mit der großen Zahl der bestehenden Patente (100 000), selbst wenn man von dieser Zahl die weniger wichtigen Patente abzieht, und diese Tatsache bildet einen absoluten Beweis dafür, wie wenig man sich im Grunde für diese sehr bedenkliche und drastische Änderung des Gesetzes interessiert, eine Änderung, die ‚praktisch von allen Ländern durch langjährige Erfahrung als ein Mißgriff bezeichnet wird'."

In der Versammlung des „Imperial Industries Club of Great Britain" am 1. April 1914 wurde auch der Ausführungszwang von Patenten eingehend besprochen. Niemand sprach zugunsten des englischen Gesetzes vom Jahre 1907, und niemand erwähnte irgendwelche Fälle von Bedeutung, wo irgendeine neue Industrie dadurch nach England gebracht worden sei. Die Sprecher gegen das Gesetz vom Jahre 1907 wiesen auf zahlreiche Fälle hin, wo Ausländer die englischen Patente zu Falle brachten und dann im Ausland hergestellte Waren mit außerordentlich niedrigen Preisen auf den englischen Markt warfen. Lord Moulton sagte über dieses Gesetz: „Es hat keinen Sinn, über eine derartige Gesetzgebung Erwägungen anzustellen; sie richtet sich selbst." (It is no use arguing about legislation of that kind, it is self-condemned.)

Diejenigen, welche zugunsten des englischen Gesetzes gesprochen haben, haben mit einer oder zwei Ausnahmen Schönfärberei getrieben. Zum Beispiel erzählte man, daß ein neues Werk 1600 Arbeiter beschäftige, während es in Wahrheit nur 37 hat. Ein anderes Unternehmen mit angeblich 600 Angestellten beschäftigte nur 60. Es gibt keinerlei offizielle Angaben über den wirklichen Einfluß dieses Gesetzes. Die einzigen Angaben, die zur Verfügung stehen, sind diejenigen der Grundstücksagenten und die Verkäufe von Fabriken. Unter diesen Umständen ist die Abweichung von der Wahrheit verständlich, aber es dürfte nicht dazu beitragen, das Vertrauen in diese Angaben zu erhöhen. Bei der Debatte über den englischen Ausführungszwang wurden seinerzeit die rosigsten Prophezeiungen gemacht, und ich erinnere mich noch genau, daß man versprochen hatte, 500 Mill. Dollar neues Kapital würden hierdurch nach England kommen und Hunderttausende von Engländern würden dadurch neue Arbeitsgelegenheit finden.

Kurz nach dem Erlaß des englischen Patentgesetzes mit seinem Ausführungszwang war ein großes Gereiße unter den nichtenglischen Gesellschaften nach günstigen Gelegenheiten, um in England zu arbeiten, und das betrachtete man als eine vollkommene Bestätigung der wunderbaren Wirkung dieses Spezialgesetzes.

Zwei Jahre später schrieb die „London Times“ am 23. März 1911: „Etwa 50 Firmen haben angefangen oder sind dabei, auf Grund dieses Gesetzes eine fabrikatorische Tätigkeit aufzunehmen, und die neuen Fabriken erfordern eine Gesamtaufwendung von etwa 4 Mill. Dollar. Man darf hoffen, daß eine Beschäftigung für etwa 7000 Arbeiter dadurch geschaffen wird und daß die diesen Arbeitern gezahlten Löhne rund 4000 Dollar pro Woche ausmachen werden. Unter den neuen Industrien befinden sich die Herstellung von Metallfäden, elektrischen Lampen, Kinematographenfilms, Teerfarbstoffen, mercerisierter Baumwolle, Nahrungsmittel und medizinische Präparate, Sauerstoff, Tonglasuren. Die ausländischen Firmen, die vertreten sind, sind vor allem deutschen und amerikanischen Ursprungs“, d. h. also: nur 4 Mill. Dollar kamen an Stelle von 500 Mill. Dollar. Auf 50 Firmen verteilt, heißt das eine Durchschnittsaufwendung von 80 000 Dollar pro Firma. Das ist wahrscheinlich viermal so groß, als es der Wahrheit entspricht. Am 26. September 1914 zitiert das „Textile Manufacturers Journal“ auf S. 6 aus der englischen Zeitschrift „Textile Mercury“, die in Manchester erscheint: „Günstige Gelegenheiten für neue Industrien. — Vor wenigen Jahren hoffte man zuversichtlich auf die Gründung neuer Industrien in England. Diese Hoffnung wurde erweckt durch das Patentgesetz von 1907, welches eine Zeitlang die Geltung der englischen Patente von Ausländern zu bedrohen schien. Stadtvertretungen, Schiffs- und Schiffahrtsgesellschaften, sowie Landgesellschaften sahen eine besonders günstige Gelegenheit gekommen, und sie taten alles Erdenkliche zur Ausnutzung derselben. Sie gaben Bücher und Anpreisungen heraus, um das Interesse der Kapitalisten zu erregen, welche beabsichtigten, englische Werke zu eröffnen. Aus Gründen, die hier nicht besprochen zu werden brauchen, waren die Ergebnisse dieser Bemühungen ziemlich unbefriedigend. Das Gesetz führte nicht zu der Errichtung einer großen Zahl neuer Fabriken in England, vielmehr blieben die Verhältnisse im wesentlichen die gleichen, woran man auch jetzt denken sollte.“ Was auch immer die Ursache dieses Mißerfolges gewesen ist — Tatsache ist, daß England gegenwärtig nicht imstande ist, seinen Bedarf an Farbstoffen aus eigener Kraft zu decken.

Weiter muß daran erinnert werden, daß am 13. Juli 1832 der Präsident der Vereinigten Staaten ein Gesetz erließ, welches alle Ausländer zwingen sollte, ihre Patente in den Vereinigten Staaten auch auszuüben, unter Strafe sofortigen automatischen Erlöschens im entgegengesetzten Falle. Dieses Gesetz wurde am 4. Juli 1836 widerrufen; es starb in dem zarten Alter von 3 Jahren, 11 Monaten und 22 Tagen. Wenn es damals

eine schlechte Politik für uns war — und die Erfahrung zeigte es, daß es so war — warum sollte es nun eine gute Politik sein, im Jahre 1915 dieselbe Sache wieder zu versuchen? Es hat keinen Erfolg gehabt in irgendeinem der 56 Länder, die es damit versucht haben. Warum sollte es nach so vielen Fehlschlägen unter den gegenwärtigen Verhältnissen erfolgreicher sein, und warum sollte es erfolgreich sein, wenn die älteren Bedingungen, unter denen es stets Mißerfolge herbeiführte, wieder zurückkehren?

Noch etwas anderes darf nicht aus den Augen verloren werden, wenn man eine solche Bestimmung gesetzlich festlegt; daß wir uns nämlich dadurch Repressalien aussetzen, und diese Vergeltungsmaßregeln können ebenso erfolgen wie seinerzeit, als Deutschland und Frankreich gegenüber Englands Verhalten mit seinem Ausführungszwang sich entsprechend verhalten haben.

Aus der „London Times“ vom 23. März 1911 ergibt sich, daß nicht allein Deutschland durch diese Maßregel Englands betroffen wurde, sondern daß auch wir in Amerika darunter zu leiden haben.

Die Verpflanzung der Teerfarbenindustrie nach den Vereinigten Staaten ist keine Frage des Patentschutzes. Sie ist nichts anderes als eine ökonomische Frage, eine reine Sache von Dollar und Cent. Diejenigen Produkte können in Amerika hergestellt werden, welche die Industrie gewillt ist von den Fabrikanten zu kaufen. die dabei in der Lage sind, einen entsprechenden Gewinn zu erzielen. Und da wir im voraus wissen, daß die Produktionskosten in Amerika höher sein werden als anderswo, wozu noch ein Einfuhrzoll kommt, warum sollten wir das kostspielige Unternehmen wagen, um Millionen und Millionen von Dollar auszugeben, um die Wahrheit dieses Satzes zu beweisen?

Tatsächlich ist der Teerfarbenverbrauch der ganzen Welt etwa ausreichend, um einem Lande ein angemessen auskömmliches Geschäft zu gestatten. Gewöhnlich empfiehlt es sich, dort zu produzieren, wo man es am besten tun, und wo man die Produkte am zweckmäßigsten nach den Konsumplätzen bringen kann. Wenn es aus anderen Gründen notwendig wäre, daß diese Produkte anderswo unter wirtschaftlich ungünstigeren Bedingungen hergestellt werden sollten, so sollten diejenigen, die diese Produkte brauchen, auch die Lasten tragen, die mit der Produktion an wirtschaftlich ungünstigen Orten verknüpft sind, und gerade

das wollen die Farbstoffverbraucher nicht tun. Sie möchten aber gern, daß jemand anders das Risiko übernimmt.

Die Beschäftigung von 2 Millionen Arbeitern. Die Textilindustriellen behaupten, daß 2 Millionen Menschen in Amerika arbeitslos werden, falls wir diese Farbstoffe nicht erhalten, und daß zur Verhinderung dieser Arbeitslosigkeit die Fabrikanten von Chemikalien in Amerika Millionen von Dollars ausgeben sollten. Wer aber brachte diese 2 Millionen Menschen in die Textilindustrie? Wer hat die moralische Verpflichtung, diese 2 Millionen Menschen zu beschäftigen? Ist die Forderung zu groß, daß die Textilindustriellen etwa 5 % ihrer Gewinne aufgeben sollen, um ihr Wort zu halten und ihren moralischen Verpflichtungen nachzukommen, oder sollen die amerikanischen Chemiker Millionen von Dollars ausgeben, um es den Textilindustriellen zu ermöglichen, dadurch ihr Wort zu halten, daß der Chemikalienfabrikant etwas unternimmt, was ihn im Grunde gar nichts angeht? Ist es patriotisch, wenn man es ablehnt, 5 % seines Gewinnes aufzugeben, um 2 Millionen Menschen Arbeit zu verschaffen, für die man moralisch direkt verantwortlich ist? Ist es unpatriotisch, sich zu weigern, Millionen von Dollars auszugeben, um ein Versprechen zu halten, das man selbst nicht gegeben hat und durch dessen Halten man selbst nichts gewinnen kann?

Vom ökonomischen, moralischen und patriotischen Standpunkt bleibt die Verantwortung und die finanzielle Last der Errichtung einer Teerfarbenindustrie in Amerika ganz allein auf den Farbstoffverbrauchern liegen, und in keiner Weise erscheinen die Chemikalienfabrikanten Amerikas hierzu verpflichtet.

Zusammenfassung. Um die obigen Ausführungen zusammenzufassen, sei folgendes wiederholt:

Die 10 000 Chemiker in den Vereinigten Staaten sind in Unternehmungen beschäftigt, welche über 1 Million Arbeiter Arbeitsgelegenheit geben, die mehr als 5 Milliarden Dollar Wert an Fabrikaten liefern und jährlich durch die fabrikatorische Arbeit eine Werterhöhung von 1 725 000 000 Dollar bewirken. Der Verkehr in chemischen Produkten zwischen den Vereinigten Staaten und Deutschland allein lieferte im Jahre 1913 5 % unseres gesamten auswärtigen Handels und 13,8 % zugunsten unserer Mehrausfuhr. Wenn man sich darüber klar ist, daß der Chemiker nicht beansprucht, daß ihm allein alles Verdienst an dieser Entwicklung zuzuschreiben sei, so soll man doch seine Ansprüche darauf anerkennen, daß er intelligente, tätige und wirksame Mitarbeit leistet, wodurch diese stupenden Ergebnisse überhaupt erst möglich geworden sind. Er darf erwarten, daß diese Mitarbeit nicht als nutzlos bei-

seite geworfen werde, und daß er nicht zur Zielscheibe ungerechter Kritiken benutzt werde, weil im Jahre 1914 ein Farbstoffmangel im Werte von etwa 600 000 Dollar oder 7 % des Wertes der Einfuhr von Teerfarbstoffen aufgetreten und die Baumwolle von 15 Cents auf 6 Cents im Preise heruntergegangen ist.

Noch viel könnte man über den Chemiker und seinen Anteil an der nationalen Arbeit sagen, aber Zeit und Raum verbieten das. Ich bin sicher, daß diese kurze Skizze über die Tätigkeit des Chemikers, seine Hoffnungen, seine Ziele und seine Arbeit dazu dienen wird, ein größeres Verständnis für ihn zu schaffen, und ihm diejenige Achtung bringen wird, zu der er voll berechtigt erscheint — nämlich daß er wesentlich zur Stärkung des Nationalreichtums beiträgt.

Anhang.

Einige Presseäußerungen über den Farbstoffmangel vom 15. August 1914 bis zum 20. Februar 1915.

Als Anhang zu dem Vortrag von H e s s e finden sich im Aprilheft des Journal of Industrial and Engineering chemistry S. 203—204 52 Presseäußerungen aus Tageszeitungen und Fachzeitschriften der Textilindustrie wiedergegeben, auf die Interessenten besonders aufmerksam gemacht seien. Einige geben wir im folgenden wieder:

1. 15. August, Textile Manufacturers Journal: Inzwischen erscheint es ziemlich unwahrscheinlich, daß irgendeine Veranlassung für eine Hysterie auf seiten der Konsumenten vorliegt.

2. 3. September, New York Sun: Aufregende Mitteilungen wurden kürzlich über den Farbstoffmangel gemacht. Die deutschen Vertreter von Farbwerken versuchten das Publikum zu beruhigen, indem sie sagten, daß Farbstoffe rheinabwärts kämen, aber andere Geschäftsleute berichteten, daß die Farben nicht nach Amerika gelangten.

3. 20. September, New York Times: Eine ruhigere Betrachtung der Lage hat einige der früheren Befürchtungen beseitigt. Der Farbstoffmangel z. B. hat seine Schrecken verloren, weil Farbsendungen aus dem Ausland mit einiger Regelmäßigkeit eintreffen. Es hat sich ferner herausgestellt, daß kein solcher Mangel an Farbmaterialien in Amerika herrscht, wie nicht wenige geglaubt haben.

4. 1. Oktober, Journal of Commerce: Wir haben Kontrakte mit verschiedenen führenden Farbenfabriken und haben gefunden, daß mit ein oder zwei Ausnahmen, die sich die gegenwärtige Situation nicht zunutze gemacht haben, sie ihre Kontrakte erfüllt und in vielen Fällen Farben und Chemikalien ohne Preiserhöhung an die Fabriken geliefert

haben, mit denen sie früher nichts zu tun hatten, so daß die ersteren imstande waren, ihren Betrieb fortzusetzen.

5. 22. Oktober, Journal of Commerce: Die Hoffnungen der Farbstoffverbraucher richten sich jetzt allein auf die beiden Schiffssendungen von Rotterdam, die alles mitbringen werden, was die deutsche Regierung durchläßt ... Einige Farbstoffe kommen allmählich in kleinen Quantitäten an, aber im allgemeinen ist die Lage der Färbereien und der Konfektion ebenso wie vor einem Monat und im ganzen nur wenig geändert: neue Geschäfte für Färber- und Konfektionsgeschäfte nehmen an Umfang ab, da man nicht sagen kann, ob die Versorgung mit Farbstoffen länger, als man vor 2 Monaten annahm, dauern wird, als seinerzeit die Waren in großer Eile an die Konfektionsgeschäfte geliefert wurden, weil man einem Farbstoffmangel zuvorkommen wollte.

6. 11. November, Daily Trade Record: Appreturfabriken berichten, daß ihre Farbenversorgung ihnen nur gestatten würde, bis zum Jahresende den Betrieb durchzuführen; andere behaupten, daß sie bis zum Februar arbeiten können. Niemand aber berichtet, daß die Farben bis nach dem April ausreichen würden.

7. 14. November, Journal of Commerce: Innerhalb eines Monats wird es den Käufern von gefärbten Waren klar werden, daß das Farbstoffproblem eine sehr ernste Angelegenheit ist, da einige große Produzenten von gefärbten Stoffen bereits den Punkt erreicht haben, wo sie schließen müssen, wenn nicht große Mengen von Farbstoffen vor dem 1. Dezember eintreffen.

8. 2. Dezember, Wall Street Journal: Eine Autorität auf dem Textilgebiet teilt dem „Boston News Bureau“ mit: Die Lage auf dem Farbstoffmarkt wird unzweifelhaft von Tag zu Tag schlimmer. Es bieten sich keinerlei Aussichten zur Verbesserung der Lage. Einige Fabriken haben mehr Farbstoffe als andere. Aber wenn nicht ein plötzlicher Export deutscher Farben erfolgt, so werden dem Markt nach und nach verschiedene Stapelwaren entzogen werden müssen. Am schärfsten macht sich der Farbstoffmangel auf dem Gebiet des Schwarz, des Indigos und der hellen Farben bemerkbar. Ersatzprodukte werden nach Möglichkeit und mit einigem Erfolg hergestellt, aber die Ersatzmöglichkeit selbst ist auch beschränkt. Wenn die Lage weiter so bleibt und sich nicht in Wochen und Monaten ändert, so wird das große Publikum unter einem scharfen Mangel an farbigen Stoffen, an die es gewöhnt ist, zu leiden haben.

9. 9. Januar 1915, Textile Manufacturers Journal: Die Lage in bezug auf einige Farbstoffe ist verzweifelt. Darüber läßt sich nicht streiten, und es erscheint notwendig, daß wir den Tatsachen ins Gesicht sehen

und keine Zeit verlieren, um überflüssiges Bedauern und Anklagen darüber zu äußern, daß unsere Importhäuser nicht derartige Zufälle vorausgesehen hätten, wie sie eingetreten sind, und sich nicht mit einem unbegrenzten Vorrat an den notwendigen Farbstoffen versorgt hätten.

Es ist zu erwarten, daß die amerikanischen Farbenindustriellen großen Nutzen von diesen Umständen ziehen werden; anderseits ist es aber zweifelhaft, ob sie den Mut haben werden, ihre Anlagen derartig zu vergrößern, daß sie imstande sind, das europäische Defizit zu decken, da sie auch darauf gefaßt sein müssen, daß nach Friedensschluß die Europäer sich eifrigst bemühen werden, um den wertvollen und gewinnbringenden amerikanischen Markt wiederzuerobern.

10. 20. Januar, Journal of Commerce: Theodor Boettger von den United Piece Dye Works in Loady N. Y., dem größten Unternehmen auf dem Gebiete der Stückfärberei, sagte, daß der Mangel an Farbstoffen, der durch den Krieg verursacht wäre, nicht so ernst zu nehmen sei, obwohl ein gewisser Mangel wirklich vorhanden ist. Die Käufer von Stoffen für Anzüge könnten aber unbesorgt sein und ihr Geschäft ohne Unterbrechung weiterführen. Sie sollten die Arbeit und Mühe ruhig den Färbern überlassen.

11. 20. Februar, Textile Manufacturers Journal: Wenn auch nur wenige Fabriken geschlossen haben, weil sie nicht imstande waren, Farbstoffe zu erhalten, so ist doch jeder Reservevorrat in den Lägern der Produzenten und der Importeure vollständig verschwunden.

XXV.

Der gegenwärtige Stand der russischen chemischen Industrie.

Von

W. Pochitonow.

(Vortrag auf der Versammlung der Russischen Chemischen Gesellschaft vom 24. [11.] September 1914. Veröffentlicht im Journal der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft, Band **46**, S. 201—209, II. Teil; erschienen am 11. Dezember [28. November] 1914.

Die Kriegserklärung durch Deutschland, welche am 19. Juli (alten Stils) erfolgte, hatte verschiedene Folgen für die Industrie im allgemeinen und insbesondere für die chemische Industrie. Die Feststellung des gegenwärtigen Zustandes der chemischen Industrie bildet den Gegenstand des heutigen Vortrages.

Die erste Folge der Kriegserklärung war die Unterbrechung des Handels- und Eisenbahnverkehrs, ferner die Einstellung der in der Nähe des Kriegschauplatzes befindlichen Betriebe, und schließlich das Aufhören der Zufuhr von Rohprodukten und von chemischen Produkten aus dem Auslande. Die Störung des regulären Eisenbahnbetriebes ist zurzeit bis zu einem gewissen Grade aufgehoben; der Mangel an Waggons ist hauptsächlich in der Nähe des Kriegsterrains fühlbar. Die Einstellung der Betriebe in einigen Staatsteilen, obwohl an sich sehr unangenehm, hatte keine sehr große Bedeutung für die russische chemische Industrie, da zurzeit nur das Königreich Polen und einige an der Westgrenze befindliche Gebiete im Bereich der Kriegsoperationen liegen.

Den größten Einfluß auf die ganze chemische Industrie hatte die Einstellung der Zufuhr; die Untersuchung dieses Umstandes gibt uns ein Mittel in die Hand, um die Lage der chemischen Industrie im gegenwärtigen Zustand und ihre Abhängigkeit vom Auslande genau aufzuklären. Weiter unten sollen die Maßnahmen erörtert werden, welche zur Erhaltung der uns unmittelbar interessiernden Industrie erforderlich sind.

Das allgemeine Bild dessen, was uns fehlt, zeigt sich besonders klar bei der Untersuchung der Statistik der Einfuhr von chemischen

Produkten. Wir beginnen mit den für die Herstellung der anorganischen Produkte erforderlichen Rohmaterialien.

Im Jahre 1913 wurden eingeführt:

Pyrit	8 950 000	Pud
Salpeter	2 647 000	„
Kaliumsalze	7 907 000	„
Schwefel	1 874 000	„
Bormineralien	234 000	„
Weinstein	155 000	„
Schwerspat	1 071 000	„
Phosphorite	3 271 000	„
Blei	3 530 000	„
Zink	1 566 000	„
Quecksilber	10 000	„
Steinkohle	468 246 000	„

Von den erwähnten Rohmaterialien können wir nur Pyrit und Steinkohle in einer die Bedürfnisse der chemischen Industrie befriedigenden Menge haben; teilweise könnten wir die eingeführten Phosphorite ersetzen; wir besitzen dagegen zur gegenwärtigen Zeit gar nicht: Salpeter, Kalisalze, Blei, Zink, Quecksilber, Schwefel, Bormineralien und Schwerspat.

Die russische Industrie ist ferner nicht angewiesen auf die Einfuhr von Kochsalz und Chromit. Kochsalz findet sich in Rußland im Überschuß und kann der chemischen Industrie zu ziemlich niedrigen Preisen geliefert werden. Die Billigkeit des Heizmaterials und des Salzes im Donschen Bassin hat dort eine Sodaindustrie ins Leben gerufen, welche den ganzen Bedarf Rußlands zu decken imstande ist. Infolge der Chromitfunde im Ural hat sich dort eine Chromindustrie entwickelt, welche ebenfalls den inneren Bedarf zu decken vermag.

Pyrit kann in großen Mengen im Ural gewonnen werden. Im Falle eines Pyritmangels kann man für chemische Betriebe Schwefelkupfer verwenden, deren Erzeugung im Ural mit mehreren zehn Millionen Pud berechnet wird. Jedoch ist der Preis des Schwefelkupfers, geliefert an die baltischen Provinzen, um fast 50 % teurer als eingeführte portugiesische Ware.

Die Einfuhr von Steinkohle in die baltischen Häfen hat gänzlich aufgehört, jedoch wird es möglich sein, bei einigen Anstrengungen und zu erhöhtem Preise die englische Kohle durch Donsche zu ersetzen, für deren Lieferung energische Maßnahmen getroffen sind.

Aus dem Gesagten folgt, daß die Erzeugung von Schwefel- und Salzsäure, von Sodaprodukten und deren

Abkömmlingen, wie Sulfat, Alaun, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Chlorcalcium und Chlormagnesium, Natrium- und Kaliumsilikat, Chlorkalk, Schwefelkupfer und Schwefelerzen völlig gesichert ist.

Die besten Phosphoritlagerstätten befinden sich im Gouvernement Podol in der Nähe der österreichischen Grenze; sie werden wahrscheinlich gegenwärtig nicht aufgearbeitet. Die Versorgung der Betriebe mit diesem Produkt ist deshalb sehr erschwert, aber nicht unmöglich. Es ist zu beachten, daß die in der Nähe des Kriegschauplatzes befindlichen Superphosphatfabriken (Kielce, Lowicz, Rudniki usw.) nicht arbeiten. Anderseits können die Podolschen Phosphorite durch solche aus Kursk und Smolensk ersetzt werden.

Einige Erzeugnisse, welche auf der Bearbeitung der Kalisalze (Staßfurter Salze) beruhen, z. B. Ferro- und Ferricyankalium, Ätzkali usw., erfahren in ihrer Herstellung eine Verzögerung infolge des Mangels an Rohmaterialien. Die Staßfurter Salze können bis zu einem gewissen Grade durch russische Pottasche ersetzt werden, welche zu normalen Zeiten nach dem Auslande ausgeführt wird.

Sämtliche Erzeugnisse, welche Salpetersäure erfordern, sind weniger gesichert, da die Menge der letzteren vom Salpetervorrat abhängig ist.

Das gleiche betrifft Bor- sowie Bariumverbindungen, da Borminerali en in Rußland unbekannt und die Barytlagerstätten des Kaukasus nicht groß sind; letztere werden an Ort und Stelle verarbeitet, ohne die russische Bariumindustrie wesentlich zu beeinflussen.

Die auf der Verwendung von Blei, Zink und Quecksilber basierenden Industriezweige haben zurzeit keine andere Möglichkeit, den Bedarf an Rohmaterialien zu decken, als durch Einfuhr.

Wir gehen zur Übersicht der Produkte der organischen Chemie über. Vor allem muß man das Augenmerk auf die Erzeugnisse der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohle richten.

Vor einigen Jahren blühte bei uns die Industrie der trockenen Holzdestillation. Als das den größten Gewinn bringende Erzeugnis dieser Industrie ist der Methylalkohol anzusehen, der zur Heizung verwendet wird. Die plötzliche Preiserniedrigung des denaturierten Äthylalkohols hatte für die Fabriken der Holzdestillation fatale Folgen. Sie konnten der Konkurrenz nicht standhalten und mußten allmählich schließen, so daß, als in der letzten Zeit der Holzgeist für die Fabrikation spezieller Produkte erforderlich war, dieser zum Teil aus dem Auslande bestellt werden mußte. Es sind jedoch nicht alle Betriebe verschwunden, und

bei ihrer Neuinstallierung könnte die Darstellung von Methylalkohol, Essigsäure und Aceton gesichert werden. Natürlich machte sich die plötzliche Einstellung der Einfuhr dieser Erzeugnisse in der Industrie fühlbar, aber dieser Mangel kann früher oder später beseitigt werden. Viel ernster ist die Lage, wenn man die Produkte der trockenen Destillation der Steinkohle in Betracht zieht.

Unsere Städte begannen die Beleuchtung erst vor kurzer Zeit zu verbessern, als die Verwendung der elektrischen Energie allgemein wurde; sie gingen sozusagen direkt vom Docht zur Elektrizität über. Wir verfügen daher nur über wenige Gaswerke (Petersburg, Moskau, Warschau, Odessa und einige andere), wobei als Quelle für die Gasgewinnung oft Erdöl dient (Kasan, Baku u. a.). Unsere Gaswerke liefern deshalb eine unbedeutende Menge Steinkohlenteer.

Als zweite und wesentlichere Steinkohlenteerquelle kommt das Verkoken der Steinkohle in metallurgischen Werken in Betracht. Im Donbassin werden jährlich 200 Mill. Pud Koks erzeugt, aber leider wurde diese Menge bis zur letzten Zeit in offenen Öfen hergestellt, die Nebenprodukte wurden nicht aufgefangen. Erst seit 1910 beginnt man mit der Konstruktion von speziellen Öfen, welche die Gewinnung der Nebenprodukte erlauben, und am Ende des Jahres 1913 gab es 848 solcher Öfen; sie lieferten 79 550 000 Pud Koks, 2 410 300 Pud Teer und 1 014 000 Pud Ammoniakwasser (25%). Aus diesen Rohprodukten wurden im Jahre 1913 gewonnen:

Ammoniumsulfat	842 900	Pud
Salmiakgeist	7 920	„
Benzol	2 360	„
Schweröle	678 640	„
Pech	787 610	„

Wenn man in Betracht zieht, daß der Benzol- und Toluolgehalt des Teers 0,8 %, der Anthracengehalt 0,2 % und der Phenolgehalt 0,2 % nicht übersteigt, so konnte die jährliche Produktion nicht höher sein als: Benzol + Toluol 20 000 Pud, Anthracen + Phenol 5000 Pud. Man sieht daraus, daß die russische chemische Industrie über diese unentbehrlichsten Produkte nicht verfügt, im besten Falle verarbeitete sie importiertes Benzol und Halbprodukte. Die Einfuhr der Produkte der Steinkohlendestillation betrug im Jahre 1913:

Anthracen	37 000	Pud	=	36 000 Rubel
Naphthalin, ungereinigt	197 000	„		157 000 „
Übertrag . .	234 000	Pud		193 000 Rubel

Übertrag . .	234 000 Pud	193 000	Rubel
Phenol, ungereinigt	80 000 „	96 000	„
Benzol, ungereinigt (und Toluol)	220 000 „	471 000	„
Anthrachinon	1 400 „	21 000	„
Benzol, gereinigt	2 000 „	24 000	„
Naphthole	24 000 „	195 000	„
Carbolsäure, kristallisiert	17 000 „	100 000	„
Sulfosäuren	20 000 „	182 000	„
Anilin	16 000 „	122 000	„
Naphthylamin	6 000 „	61 000	„
Anilin- und Naphthylaminsalze	17 000 „	131 000	„
Nitrobenzol und Nitronaphthalin	19 000 „	110 000	„
Dimethylanilin, Diäthylanilin, Benzidin, Toluidin, deren Salze und Verbindungen	35 000 „	312 000	„
Indigo	40 000 „	1 988 000	„
Alizarin und andere synthetische Farbstoffe .	94 000 „	5 195 000	„
		9 201 000	Rubel

Außerdem wurden in dem gleichen Jahre chemische und pharmazeutische Produkte für 7 460 000 Rubel (613 000 Pud) eingeführt. Unter diesen befinden sich zweifellos Produkte der trockenen Steinkohlenteerdestillation, aber in welcher Menge, das kann infolge des Mangels einer genauen Statistik nicht festgestellt werden.

Sämtliche erwähnten Stoffe und viele Derivate können zurzeit in Rußland nur in sehr beschränktem Maße produziert werden. Ein großer Teil davon findet Verwendung in der Textilindustrie, andere werden unmittelbar verwendet als Arzneimittel, oder sie dienen zur Herstellung der letzteren.

Über die Herstellung der in der Medizin verwendbaren Erzeugnisse kann gesagt werden, daß die Produktion vieler Artikel in Rußland festen Fuß gefaßt hat, und abgesehen von Apothekenlaboratorien, gibt es bei uns 10 Fabriken, welche für den vorliegenden Zweck gut versehen sind. Trotzdem ist unsere Abhängigkeit vom Auslande, und besonders von Deutschland, ungeheuer groß.

Im Jahre 1913 wurden laut Angaben der Zolldepartemente in Rußland eingeführt:

Salicylsäure	8 800 Pud	= 252 000	Rubel
Jod, Brom usw.	21 000 „	260 000	„
Chinin und -salze	4 000 „	250 000	„
Coffein, Strychnin	900 „	48 000	„
Organische Jodverbindungen	200 „	152 000	„
Bromkalium und Bromnatrium	1 000 „	70 000	„
Übertrag . .	35 900 Pud	1 032 000	Rubel

Übertrag . .	35 900 Pud	1 032 000 Rubel
Jodkalium und Jodnatrium	5 400 „	113 000 „
Sublimat, Kalomel	2 300 „	52 000 „
Bas. Wismutnitrat	1 400 „	34 000 „
Wismutsalze	1 500 „	80 000 „
Acetanilid	500 „	10 000 „
Antipyrin, Salipyrin, Phenacetin usw. . . .	7 900 „	263 000 „
Fertige Arzneimittel	28 000 „	2 163 000 „
Äther, Chloral, Chloroform	2 400 „	113 000 „
Opium und Laktakarien	1 000 „	230 000 „
	83 300 Pud	4 096 000 Rubel.

Hierzu muß ein Teil der obenerwähnten pharmazeutischen Präparate hinzugefügt werden, welche nicht einzeln aufgezählt wurden; ferner ist zu berücksichtigen, daß die Preise der eingeführten Apothekerwaren von der Zollamtsstatistik viel niedriger angegeben werden, so daß die Einfuhr durch eine viel höhere Summe ausgedrückt wird.

Im folgenden soll die Frage erörtert werden, welche Waren sofort produziert werden könnten, und was für die Entwicklung der chemischen Industrie in der Zukunft gemacht werden müßte. Betrachten wir vor allem die Versorgung der chemischen Industrie mit Rohmaterialien.

Oben wurde darauf hingewiesen, daß die Unterbrechung des Imports einiger Rohstoffe schlimmstenfalls eine Preiserhöhung in einigen Gebieten verursachen wird, ohne eine Einstellung der betroffenen Betriebe zur Folge zu haben. Zu solchen Rohstoffen gehört Pyrit, welcher im Falle, daß seine Vorräte in den an der baltischen Küste befindlichen Betrieben erschöpft sein sollten, in unbegrenzten Mengen aus dem Ural befördert werden kann. Die Podolschen Phosphorite könnten ersetzt werden durch solche aus Smolensk oder Kursk. Einen Teil des Rohweinsteins könnte man aus den Weinanbaugebieten Rußlands bekommen; da jedoch zurzeit Weinstein von unseren Winzern nicht gesammelt wird, so ist es schwierig, darauf zu rechnen.

Englische Steinkohle, welche für die Betriebe der baltischen Provinzen geliefert wird, könnte teilweise durch Donsche Kohle, teilweise durch Holz und andere Brennstoffe ersetzt werden.

Tone, welche für die Herstellung der Tonerde und Alaune verwendet werden, können ebenfalls mit größerem oder kleinerem Erfolg durch Materialien russischer Herkunft ersetzt werden.

Viel schlimmer verhält es sich mit anderen Rohmaterialien, welche in Rußland nicht vorhanden sind; zu diesen

gehören die Metalle Quecksilber, Zink und Blei und die Mineralstoffe Schwefel, Borminerale und Schwerspat.

Quecksilber wird in Rußland überhaupt nicht gewonnen. Es wird zwar vorgeschlagen, die Erze der Aktiengesellschaft A. A. Auerbach im Gouvernement Jekaterinoslaw auszubeuten, aber auf eine schnelle Verwirklichung dieses Unternehmens ist nicht zu rechnen.

Die russischen Zinkwerke befinden sich in den vom Feind besetzten Gebieten. Es existieren zwar Zinkerze im Kaukasus und im fernen Osten, aber der Bau der Werke, die Organisation der Lieferung von Brennstoffen, kurz die Organisation einer Zinkschmelze könnte erst nach längerer Zeit erfolgen.

Es ist noch zu erwähnen, daß die Zinkindustrie überhaupt von einer Krisis bedroht ist infolge der Zerstörung der belgischen Werke und infolge der Gefahr, der die Zinkwerke im Oberelsaß ausgesetzt sind.

Blei wurde ausschließlich aus dem Auslande eingeführt. In Rußland sind Bleivorkommen bekannt im Kaukasus, in der Kirgisischen Steppe, im Transbaikal usw., jedoch waren die wirtschaftlichen Verhältnisse für ihre Bearbeitung trotz der erhöhten Zölle und Preise ungünstig. Die russischen Werke haben eine so geringe Produktivität, daß sie kaum imstande sein werden, allein die Bedürfnisse der Heeresverwaltung zu befriedigen, ganz abgesehen von den Bedürfnissen der chemischen und Farbstoffindustrie.

Der Mangel an Rohmaterialien für die Industrie der organischen Farbstoffe ist bereits erörtert worden.

Steinkohlenteer stellt ein Nebenprodukt der Kokerei- und Gaswerke dar, und die Menge desselben wird nicht durch das Bedürfnis geregelt, sondern richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Öfen, welche eine Gewinnung der Nebenprodukte ermöglichen, und falls man die in Rußland erforderliche Benzolmenge gleich 200 000 Pud setzt, so müßte die Verkokung der Steinkohle in Rußland 800 Mill. Pud betragen, um die für die erwähnte Benzolmenge erforderliche Teerquantität zu gewinnen.

Die pharmazeutische Industrie leidet ebenfalls an Rohmaterialienmangel. In diesem Gebiete muß unterschieden werden zwischen Erzeugnissen, für welche in Rußland Betriebe bestehen, welche aber ausländische Rohstoffe verwenden (z. B. Jodpräparate, Brom-, Quecksilber-, Wismutpräparate usw.) und solchen, welche in Rußland gar nicht hergestellt werden (Alkaloide, Salicylsäurederivate). Von den letzteren konnten viele in Rußland nicht hergestellt werden, weil die Rohmaterialien mit einem höheren Zoll belegt waren, als die aus den Rohstoffen hergestellten Produkte:

Chinarinde mit 5 % Chinin .	vom Pud	—	Rubel	85	Kopeken	
Chinin	„ „	2	„	25	„	
Opium mit 5 % Morphin . .	„ „	22	„	50	„	
Morphin	„ „	80	„	—	„	
Tee, mit 2—3 % Coffein . .	„ „	3	„	75	„	bis 31 Rubel 50 Kop.
Kaffein	„ „	2	„	75	„	

In diesem wenig glänzenden Zustande befindet sich zurzeit die chemische Industrie. Naturgemäß kommt der Gedanke auf, irgend etwas für deren Förderung vorzunehmen. Die Hilfe kann sogleich oder nach mehr oder weniger langer Zeit erfolgen.

Was kann sofort geschehen:

Die bestehenden Betriebe müssen in Verhältnisse gebracht werden, welche der Arbeit und dem Austausch der Erzeugnisse am günstigsten sind. Für diesen Zweck ist es am wichtigsten, die Lieferung der Materialien und die Abfuhr der fertigen Produkte zu organisieren, d. h. den Güterverkehr zu regulieren. Nach Vollendung der Mobilisation wurde durch die Eisenbahn in dieser Beziehung sehr viel geleistet.

Viele Rohmaterialien können in Rußland nicht gewonnen werden, die Herstellung der übrigen kann in kurzer Zeit nicht erhöht werden. Die erste Aufgabe ist deshalb eine möglichst weitgehende Erleichterung der Einfuhr aus dem Auslande. Das wichtigste Hindernis war bis jetzt die Unmöglichkeit, die Summen auf einen mehr oder weniger normalen Kurs zu übertragen, da die Zahlung nach dem Bankkurse von 135 £ für 10 £[1]) für die Industrie sehr belastend ist.

Für viele Industrien wäre die Erniedrigung der Spritpreise sehr wünschenswert. Nicht weniger wünschenswert wäre die Erlaubnis zur Herstellung pharmazeutischer Präparate und die Erweiterung der für diesen Zweck zusammengestellten Liste.

Es entsteht ferner die Frage, inwieweit der Bau neuer Fabriken und Werke zurzeit möglich ist. Manche Preßorgane bezeichnen den gegenwärtigen Zeitpunkt als den günstigsten für die Organisation verschiedener Betriebszweige; der Mangel an Initiative in dieser Richtung gab Veranlassung, die Industriellen des Mangels an Patriotismus zu beschuldigen usw. Die Zeitungsklagen werden besonders laut, wenn es sich um die Herstellung von Heilmitteln oder der wichtigsten Bedürfnisartikel handelt.

Die Zeitungsartikel begegnen lebhaftem Interesse im Publikum.

---

[1]) Wohl ein Druckfehler, wahrscheinlich 135 Rubel für 10 £.
Der Übersetzer.

Als Hauptargument für die Organisierung neuer Betriebe dient der Hinweis auf erhöhte Preise für diese oder andere Waren.

All dies muß etwas näher betrachtet werden.

Der Hinweis, daß die Preise für manche chemische Waren gestiegen sind, ist durchaus gerechtfertigt.

Zu gleicher Zeit ist das Bedürfnis mancher, obwohl weniger Artikel der chemischen Industrie gewachsen. Im größten Teil der chemischen Erzeugnisse hat jedoch das Bedürfnis abgenommen sowohl infolge der Bevölkerungsabnahme (Einberufung der Landwehr- und Landsturmleute), wie durch den Umstand, daß die Bevölkerung zur Kriegszeit nicht zu großen Ausgaben neigt.

Wenn auch die Preiserhöhung auf einige in Rußland nicht herstellbare Produkte für den Unternehmer sehr verlockend ist, so wirft jedoch die nähere Betrachtung der Frage einen Schatten auf diese glänzenden Aussichten.

Der Krieg wird ein Ende nehmen, die Einfuhr wird beginnen und es werden wieder die gleichen Sätze und Tarife des Zollamts in Kraft treten (die konventionellen niedrigen Sätze sind für alle mit Rußland nicht kriegführenden Staaten aufrecht erhalten), unter denen die entsprechende Produktion vor dem Kriege nicht möglich war, und die entstandene Industrie wird zu Fall gebracht werden. Bei dieser Erwägung wird es schwierig sein, Leute zu finden, welche Kapitalien für die Gründung neuer Industriezweige riskieren wollen.

Die Versorgung der chemischen Betriebe mit mechanischen Mitteln ist zurzeit sehr erschwert, da die Preiserhöhung auch diese Gegenstände betrifft; mechanische Betriebe haben entweder ihre Arbeit eingestellt, oder sie sind überhäuft mit staatlichen Bestellungen; wenn bereits vor dem Kriege die Bestellungen eines so elementaren Gegenstandes wie Kesseleisen erst nach 8 Monaten ausgeführt wurden, so findet sich zurzeit auf dem Markte überhaupt kein freies Eisen.

Aus den angeführten Gründen muß man also die Gründung neuer Industriezweige im gegenwärtigen Zeitpunkt ablehnen, falls die Erzeugnisse nicht für die Verteidigung des Staates unentbehrlich sind, und für welche der Preis keine wesentliche Bedeutung hat.

Wenn auch die Gründung neuer Betriebe nicht möglich ist, so gibt uns jedoch die Zeit, in der wir leben, sehr nützliche Hinweise, was zu tun ist, um die Entwicklung unserer chemischen Industrie in der Zukunft zu fördern. Ohne eine allseitige Lösung der Frage zu beabsichtigen, kann doch auf einige Seiten hingewiesen werden.

Erstens sollten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Lagerstätten der Rohmaterialien richten. In dieser Beziehung sollte die Regierung das Land in geologischer Hinsicht untersuchen, sollte die nützlichen Fundorte zu sehr bequemen Bedingungen abgeben und die Erzeugungsbedingungen begünstigen.

Bei der ungeheuren Größe unseres Territoriums wird man bestimmt solche Orte finden, wir werden sie jedoch infolge des teuren Transports nicht verwenden können und müßten sie trotzdem aus dem Auslande beziehen. Die Besserung der Transportbedingungen für Erze, Brennstoffe und andere Rohmaterialien würde ebenfalls dazu beitragen, unsere Abhängigkeit vom Auslande zu vermindern. Als klassisches Beispiel mögen die Bleierzlagerstätten in der Kirgisischen Steppe angeführt werden, welche wegen des Mangels an Verkehrsmitteln brach liegen. Es ist unbedingt erforderlich, eine Revision der Zolltarife vorzunehmen, und die für die Entwicklung der Industrie notwendigen Sätze aufzuklären. Dabei darf nicht vergessen werden, daß es der russischen Industrie schwer fallen wird, einen Kampf mit den auf diesem Gebiete bestehenden Kolossen, wie den deutschen chemischen Werken, aufzunehmen, welche sehr leicht eine vorübergehende Preisherabsetzung überwinden können, um bloß die Entwicklung dieses Industriezweiges bei uns zu verhindern.

Auf diese Weise wurden die Bestrebungen im Keim erstickt, welche die Herstellung von Salicylsäure, Chloralhydrat, Chloroform und von Quecksilbersalzen zum Ziele hatten; es wird ferner ein hartnäckiger Kampf geführt um die Herstellung von Ammoniakprodukten, wie Salmiak, Ammoniumcarbonat usw.

Bei der Revision der Zolltarife sollte man den Standpunkt aufgeben, daß der Satz, bemessen nach der Differenz zwischen dem Preise des Erzeugnisses in Rußland und dem Exportpreise im Auslande, einen genügenden Schutz der russischen Industrie gewährt. Es sind die Transportkosten innerhalb Rußlands zu berücksichtigen, sowie der Umfang der Produktion, ferner klimatische Verhältnisse, das Zufrieren der Häfen, die Notwendigkeit, Vorräte für 8 Monate bereitzuhalten. Natürlich wird sich die Herstellung der relativ kleinen, für Rußland erforderlichen Mengen teurer stellen, als die Produktion in einem für die Befriedigung des Weltmarktes betragenden Umfange. Die Anomalien unseres Tarifes, nach welchen Rohprodukte höher verzollt werden als die aus ihnen hergestellten Waren, müssen eine Änderung erfahren.

Wir müssen uns ein für allemal auf den Standpunkt stellen, daß,

wenn sich in Rußland der Mangel irgend eines für die Verteidigung des Staates, Befriedigung der Volksbedürfnisse usw. notwendigen Mittels fühlbar macht, jede falsch verstandene Ökonomie nicht am Platze ist. Die Herstellung solcher Produkte muß um jeden Preis erhalten werden. Eine natürliche Folge dieses Standpunktes wird es sein, daß Betriebe, welche mit bestimmten Bestellungen des Fiskus zu rechnen haben, ihre Produktion auf eine breitere Basis werden stellen können, als bei einer Konkurrenz mit starken Gegnern von Anfang an. Das Recht einiger Institutionen auf zollfreie Einfuhr von chemischen Produkten muß beschränkt oder sogar aufgehoben werden. Es wäre rationell, sie mit Hilfsmitteln zum Ankauf wenn auch teurerer aber russischer Präparate auszurüsten. Dadurch wäre die Möglichkeit für die Entwicklung der Industrie einiger rein chemischer Präparate, z. B. von Laboratoriumsartikeln, geschaffen.

In einem kurzen Bericht läßt sich die Frage der chemischen Industrie nicht ganz lösen. Es handelte sich nur darum, die gegenwärtige Lage der chemischen Industrie kurz zu skizzieren, und wenn dies gelungen ist, so ist der Zweck des Berichts erreicht.

XXVI.

Die chemische Industrie in Italien und der Krieg.

Seitdem Italien in die Reihe der Feinde Deutschlands und seiner Bundesgenossen getreten ist, muß es, so gut oder so schlecht es gehen mag, für seine Bedürfnisse an chemischen Produkten selbständig sorgen, da der Verkehr zwischen Deutschland und Italien, welcher bereits vor der Kriegserklärung Italiens an Österreich-Ungarn allmählich stark zurückgegangen war, schließlich ganz aufgehört hat. Schon bald nach dem Ausbruch des Weltkrieges wurde auch der deutsch-italienische Handelsverkehr durch die Unterbindung des Seetransports empfindlich getroffen, da ja nur hochwertige Waren die hohen Eisenbahnkosten des Landtransportes zu tragen vermochten. Diese Sachlage erklärt es, weshalb schon im Jahre 1914 in manchen italienischen Kreisen die Frage der Abhängigkeit der chemischen Industrie Italiens vom Ausland und besonders von Deutschland zu eingehenden Erörterungen geführt hat, und diese Erörterungen aus der Zeit der „Neutralität" beanspruchen jetzt ein besonderes Interesse, da sie zeigen, welche wenig freundlichen Stimmungen gegenüber Deutschland in industriellen Kreisen Italiens schon lange zuvor geherrscht haben. Bereits am 7. November berichtete nämlich Prof. Gianoli auf der Mailänder Versammlung der Società Chimica Italiana[1]) über die Maßregeln, die auf dem Gebiete der chemischen Industrie infolge des europäischen Kampfes zu ergreifen seien. Seine ganzen, etwas schematisch gehaltenen Ausführungen liefen darauf hinaus, daß die deutsche Einfuhr an Chemikalien, die weitaus an erster Stelle stehe, in Zukunft durch eine erhöhte Tätigkeit der chemischen Industrie Italiens zurückgedrängt werden müsse. Diese Ausführungen sind natürlich in England mit großer Begeisterung begrüßt worden, wie man ja überhaupt in den industriellen Kreisen der chemischen Industrie Englands eifrig alle Bestrebungen verfolgt hat, die darauf hinauslaufen, das deutsche Übergewicht zu brechen. Prof. Gianoli hat sich in seinem Vortrag die Sache insofern etwas leicht gemacht, als er alle Einfuhr-

[1]) Vgl. Bolletino Chimico-Farmaceutico 54 (1915), S. 196—201.

positionen, an denen Deutschland beteiligt war, angeführt und dann im einzelnen darauf hingewiesen hat, wie man mit mehr oder weniger großer Mühe alle diese verschiedenartigen Chemikalien selbst herstellen könne. Weit objektiver und ausführlicher hat sich dagegen Dr. G. Morselli in einem am 27. März 1915 vor der Società Chimica Italiana di Milano gehaltenen Vortrage[1]) über die Schwächen und verborgenen Kräfte der chemischen Industrie in Italien und die Schäden, welche der europäische Krieg der Industrie verursacht hat, ausgesprochen. In diesem Vortrage hat er in bemerkenswerter Weise nicht nur der nationalen Eitelkeit geschmeichelt, sondern auch in manchen Punkten der Kritik ihr Recht gelassen, weshalb im folgenden seine Ausführungen zum Teil wörtlich wiedergegeben seien.

In der chemischen Industrie Italiens arbeitet ein Kapital von schätzungsweise 170 Mill. Lire, wovon 65 Mill. auf die Industrie der chemischen Düngemittel, 40 Mill. auf die elektrochemische Industrie und 60 Mill. auf die übrigen chemischen Gewerbe und auf die chemisch-pharmazeutische Industrie entfallen. Von dem Gesamtkapital von 170 Mill. Lire kommen 130 Mill. auf Aktiengesellschaften, 40 Mill. auf Gesellschaftsunternehmungen und Privatbetriebe.

Die chemische Industrie Italiens nutzt 87 000 Pferdekräfte aus, von denen 65 000 elektrischer Natur sind. Sie beschäftigt ungefähr 12 000 Arbeiter und liefert für etwa 180 Mill. Lire Fabrikate. Über ein Drittel dieses Werts entfällt auf die chemischen Düngemittel (Superphosphat, schwefelsaures Ammoniak und Kalkstickstoff). Es folgen schwefelsaures Kupfer mit 30 Mill., die Produkte der elektrochemischen Industrie, wie Calciumcarbid, kaustische Soda, Chlor, unterchlorigsaure Salze, Chlorate, synthetische Salpetersäure, synthetische Salzsäure und Wasserstoff, mit einem Wert von 15 Mill. Lire, Weinsäure und Citronensäure mit 12 Mill. Lire und Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, mit 7 Mill. Lire. Endlich werden noch verschiedene Chemikalien, wie Borsäure, flüssige Kohlensäure, Wasserstoffsuperoxyd, Sauerstoff, Quecksilbersalze, Schwefelkohlenstoff, verschiedene Metallsalze und chemisch reine Produkte, in Italien hergestellt, deren Wert sich auf ungefähr 15 Mill. Lire beläuft.

Die organische Struktur der chemischen Industrie Italiens ist leicht zu schildern: Man unterscheidet die Gruppe der Düngemittelproduzenten und Hersteller von Chemikalien gegen Pflanzenschädlinge, ferner die

---

[1]) Vgl. L'Industria Chimica Mineraria e Metallurgica vom 25. April 1915, S. 161—169.

Gruppe der chemischen Großindustrie, welche Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure usw. gewinnt und außerdem noch Glaubersalz, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat und verschiedene Metallsalze herstellt, endlich die elektrochemische Gruppe und einige Industriezweige, welche sich vor allem mit der Verarbeitung italienischer Rohmaterialien beschäftigen. Hierzu gehören vor allem die Industrien der Weinsäure und Citronensäure sowie einiger anorganischer Produkte.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß die chemische Industrie Italiens vielerlei Lücken zeigt, was sich auch aus den statistischen Ergebnissen der Handelsausweise ergibt. Im Jahre 1914 überstieg die Einfuhr an chemischen Produkten 100 Mill. Lire, wovon 30 Mill. auf Düngemittel entfielen, d. h. auf Kaliumchlorid und schwefelsaures Kali, schwefelsaures Ammoniak, Chilesalpeter, Thomasmehl und sonstige Düngemittel. An Kupfersulfat wurden für 13 Mill. Lire eingeführt. Demnach gibt Italien über 40 Mill. an das Ausland ab, um die Ernteergebnisse des Landes zu steigern und auch zum Schutze seiner Weinreben gegen Schädigungen. Von den übrigbleibenden 70 Mill. Lire entfallen etwa 20 Mill. auf Teerfarben, 10 Mill. auf kaustische Soda und Soda selbst, über 10 Mill. auf die Salze des Chinins, Alkaloidsalze und pharmazeutische Produkte synthetischer Natur für medizinische Zwecke, sowie auf chemisch reine Präparate, und 8—9 Mill. Lire zahlt Italien jährlich für organische Säuren, wie Essigsäure, Fettsäuren und Gerbsäure. Der Rest von 20 Mill. Lire verteilt sich auf eine mannigfaltige Reihe von chemischen Produkten, wie Gold- und Platinsalze, Salze des Zinns, Wismuts, des Quecksilbers und anderer Metalle, auf Jod, Brom, essigsauren Kalk, Cyanverbindungen, Silikate usw., welche zurzeit so zahlreiche Verwendung in den verschiedensten Industrien finden.

Die chemisch-wirtschaftliche Bilanz ist daher keineswegs glänzend; ein großer Teil der notwendigen Chemikalien muß eingeführt werden, und der weitaus überwiegende Teil der in Italien hergestellten Produkte umfaßt billige Waren, die im Lande selbst verlangt werden, wie chemische Düngemittel, Mineralsäuren usw., bei denen also die Transportkosten genügend groß sind, um die Produkte gegenüber der fremden Konkurrenz zu schützen.

Die Herstellung wertvollerer chemischer Produkte, die dem Chemiker erst lohnende und reizvolle Aufgaben stellen, befindet sich demnach in Italien noch im Anfangsstadium.

In dem gegenwärtigen Zeitpunkt ertönen von allen Seiten Mahnworte zur Sammlung aller Kräfte, man fordert auf, die größten Anstrengungen zu machen, um möglichst große Vorteile aus den neuen

Verhältnissen in wirtschaftlicher Hinsicht ziehen zu können, welche sich nach Beendigung des schrecklichen Krieges einstellen werden. In Verfolgung dieser Gedanken muß man, wie es kürzlich der Landwirtschaftsminister in der Kammer hervorhob, sozusagen eine Aufnahme der industriellen Schwächen Italiens vornehmen. Man hat oft gesagt, daß die chemische Industrie in Italien sich nicht habe günstig entwickeln können, weil es dem Lande an Kohle fehle. Diese Tatsache ist unbestreitbar, denn Italien besitzt wirklich keine Steinkohle. Allerdings scheint man die Bedeutung dieses Mangels vielfach auch etwas übertrieben zu haben. Es fehlt zwar an Steinkohlen, aber in normalen Zeiten beträgt die Preisdifferenz für Cardiffkohle zwischen den englischen und italienischen Häfen nur etwa 7—8 sh pro Tonne. Für eine Fabrik, die am Meer arbeitet, ist diese Preisdifferenz nicht sehr schwerwiegend, und ganz abgesehen von einem Zollschutz wird die Preisdifferenz zuungunsten Italiens zum Teil durch die Fracht der eingeführten Produkte aufgehoben. Ein chemisches Produkt, welches bedeutende Mengen an Kohle erfordert, ist Ätznatron, welches durch Konzentration einer Lösung von kaustischer Soda von 38 Bé. gewonnen wird, und diese Operation erfordert pro Doppelzentner des Endproduktes 1 Doppelzentner Kohle, was sicherlich weit weniger kostet, als in normalen Zeiten der Transport eines Doppelzentners Ätznatron von 97—98 % von Liverpool nach Mailand. Ein anderer chemischer Prozeß, welcher viel Wärme erfordert, ist die Konzentration der Schwefelsäure von 66 Bé. Mit Hilfe der modernen Konzentrationsverfahren ist es aber gelungen, den Kohleverbrauch von 30 kg pro Liter verdampften Wassers auf 20 kg herabzubringen. Man arbeitet hier vor allem mit Vakuumapparaten. Ein weiteres Beispiel für die Tatsache, daß der Mangel an Kohle von vornherein eine fabrikatorische Tätigkeit nicht zu verhindern imstande ist, obwohl der chemische Prozeß große Mengen an Steinkohle erfordert, zeigt die Firma Solvay in ihrer Fabrik zu Castiglioncello, die einmal bei völligem Ausbau imstande sein wird, Italien von der Einfuhr an Ätznatron und Soda zu befreien. Auch die Schweiz, wo zahlreiche Zweige der chemischen Industrie sehr erfolgreich arbeiten, ist ja nicht von der Natur mit Kohlenschätzen beschenkt worden.

Aus diesem Beispiel ergibt sich demnach, daß das Fehlen der Steinkohle unzweifelhaft einen schwachen Punkt im italienischen Wirtschaftsleben bildet, aber keineswegs geeignet erscheint, jegliche chemische Tätigkeit von vornherein unmöglich zu machen. Weit bedenklicher

erscheint die mangelhafte Ausnutzung der Wärme in vielen italienischen Fabriken, wo man vielfach unmoderne Generatoren verwendet, allzuwenig Wert auf Wärmeisolierung und zweckmäßige Wärmeverteilung legt, nur in den seltensten Fällen eingehende Beobachtungen des thermochemischen Verlaufs der Reaktionen unternimmt und überhaupt noch allzuwenig Interesse für die modernen Fortschritte der Technik zeigt. Jedenfalls bilden die chemischen Fabriken, welche sich eingehend mit der Beobachtung der Wärmebilanz beschäftigen, Ausnahmen.

Der Boden Italiens ist nicht sehr reich an anorganischen Produkten, welche man in der chemischen Industrie benutzen kann, denn in größerer Menge befinden sich in Italien nur Schwefel, Zink, Blei und Quecksilber. Kalisalze, welche für den Ackerbau so wichtig sind, fehlen vollständig im italienischen Untergrunde, Kupfermineralien sind selten. Nickel, Kobalt und Manganerze sind fast gar nicht, Zinnerze nur sehr spärlich vorhanden, und die Lager sind fast erschöpft. Die geringe Ausbeute an Zinnerzen, die man in der Nähe von Pisa bei Campiglia Marittima gewinnt, wird in unverarbeitetem Zustande nach England gebracht.

Der mangelnde Reichtum an Mineralien erklärt jedoch nicht, weshalb Italien dem Ausland gegenüber in vielen chemischen Produkten zur Abhängigkeit verurteilt sein sollte, denn es ist zu bedenken, daß der größte Teil der italienischen Erze unverarbeitet die Grenzen überschreitet, um im Ausland verarbeitet zu werden, so daß das Ausland aus Italien mineralische Rohstoffe bezieht. Zum Beispiel werden auch große Mengen an Weißblech exportiert, um später in Form von Zinnchlorid wieder nach Italien zurückzukehren. So betrug diese Einfuhr im Jahre 1914 510 Tonnen im Werte von 1,22 Mill. Lire.

Eine weitere innere Schwäche der chemischen Industrie Italiens, die man als chronisch bezeichnen kann, ist die mangelnde Großzügigkeit der fiskalischen Steuerpolitik, die es z. B. verhindert hat, daß der Alkohol in der chemisch-pharmazeutischen Industrie Italiens mit Vorteil hat benutzt werden können. In Frankreich, Deutschland, Österreich und in England ist es trotz der hohen Abgaben auf Alkohol möglich, steuerfreien Alkohol nach vorheriger Vergällung in der Industrie zu benutzen. In Italien befindet man sich hiermit dagegen noch in den ersten Anfängen; es ist sehr schwer und fast unmöglich, eine Konzession für den Verbrauch an vergälltem Alkohol zu erhalten. Der Fiskus ist in Italien weit mißtrauischer, vielleicht, weil man zugeben muß, daß die Hinterziehungen

seitens gewissenloser Leute weder unbedenklich noch selten sind. Falls man jedoch dem Fiskus eine unbedingte Sicherheit geben könnte, daß der Verbrauch an Alkohol unter Aufsicht von Beamten und bei Bereitstellung der Kosten seitens des Unternehmers erfolgt, so ließe es sich wohl auch zur Zufriedenheit der Industrie und zum Vorteil des Fiskus ermöglichen, diese Frage zu lösen. Von einer weitgehenden Erlaubnis zur Benutzung von vergälltem Alkohol würden verschiedene Zweige der organisch-chemischen Industrie großen Vorteil haben, und eine Erhöhung der Tätigkeit auf manchen Gebieten würde die wertvolle Folgeerscheinung dieser Maßnahme sein können. Das gilt vor allem für die Gewinnung von Alkaloiden in reinem Zustand, von verschiedenen Äthern, von der Reinigung der Öle, sowie von zahlreichen pharmazeutischen Produkten, unter denen Chloral und verschiedene Aldehyde vorteilhaft in Italien hergestellt werden können.

Eine weitere schwache Seite Italiens, die auf vielen Versammlungen hervorgehoben und eingehend erörtert worden ist, ist der gegenwärtige Zustand des chemischen und speziell des chemisch-technischen Unterrichts in Italien. Man hat auch in Italien vielerlei über die Ursache jener Mißstände im chemisch-technischen Unterricht geschrieben und hat glauben wollen, daß vor allem die gegenwärtigen Methoden und die Vernachlässigung des technischen Unterrichts gegenüber dem Unterricht in der reinen Chemie für mancherlei Mißstände verantwortlich zu machen seien. Der Unterricht auf den Universitäten ist jedenfalls für die zukünftigen Techniker zu theoretisch und mehr für diejenigen geeignet, welche sich später mit dem chemischen Unterricht auf den Hochschulen befassen wollen.

Auf die weitere eingehende Kritik der italienischen Verhältnisse, die der Verfasser noch gibt, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden. Zum Schlusse seiner Ausführungen über den chemisch-technischen Unterricht hebt er noch besonders hervor, daß das Schweizer Vorbild des technischen Unterrichts in Italien nachgeahmt werden sollte.

Ein weiterer Punkt, in dem sich die Schwäche der chemischen Industrie Italiens ergibt, ist der mangelnde Zollschutz, über den die Industrie seit Jahren Klage führt.

In früheren Zeiten sind nach Morselli die Interessen der chemischen Industrie nicht genügend geschützt worden, einmal weil die chemische Industrie zu unbedeutend war, um sich eine besondere Beachtung zu verschaffen, und ferner weil die Industriellen auch selbst ein

zu geringes Interesse an diesen Fragen gezeigt haben. So ist es gekommen, daß die Interessen der chemischen Industrie angeblich selten beachtet worden sind, und daß man die Zollgrenzen bei den Handelsverträgen der fremden Konkurrenz allzusehr erschlossen hat.

Wie hat nun bisher der Krieg auf die chemische Industrie in Italien eingewirkt? Vor allem ist die Einfuhr der chemischen Produkte stark erschwert worden. Eine unerhörte Steigerung der Frachtpreise, wie sie in der Geschichte des Handelsverkehrs niemals zuvor gewesen ist, die Erhöhung der Wechselkurse, die besondere Lage der chemischen Industrie Deutschlands, die fast vollständig von den Hauptstraßen des Welthandels ausgeschlossen wurde, die schweren Folgen der militärischen Einberufungen in den kriegführenden Ländern und der Mangel an Arbeitern in vielen chemischen Fabriken, der außerordentlich starke Bedarf für Chemikalien, die zur Herstellung von Explosivstoffen und von pharmazeutischen Produkten dienen, haben zusammengenommen jene Preiserhöhung hervorgerufen, die sich besonders auf dem Gebiet der chemischen Rohmaterialien so stark bemerkbar gemacht hat. In den folgenden Zusammenstellungen sieht man, welche Preissteigerungen infolge des Krieges erfolgt sind.

Metalle (Mailand).

Per 100 Kilogramm in Lire:

	Juni/Juli 1914	Februar/März 1915
Aluminium	275	400
Antimon	78	300
Wismut	2300	4000
Quecksilber	500	880
Nickel[1])	465	1200
Blei	52	70
Kupfer	180	275
Zinn	370	540
Zink	61	160

Mineralien (Genua).

Per Tonne in Lire:

Cardiffkohle	40	88
Euböamagnesit	40	60
Steinsalz	22	36

Tunisphosphat (keine Preisveränderung, abgesehen von der Fracht).

[1]) Dieses Metall ist in der letzten Zeit fast ganz vom Markte verschwunden.

Chemikalien der chemischen Großindustrie (Mailand).

	Per Tonne in Lire: Juni/Juli 1914	Februar/März 1915
Bleiacetat	75	120
Calciumacetat	25	62
Aceton	200	380
Glycerin, destilliert	250	325
Kaustisches Kali	72	85
Pottasche, 98—99 %	47	58
Kaliumchlorat	105	280
Ätznatron, 96—97 %	77,50	38
Solvaysoda	14	20
Gelbes Blutlaugensalz	140	200
Natriumnitrat	28	37
Kupfersulfat	48	82

Chemische und pharmazeutische Produkte (Mailand).

	Per Kilogramm in Lire:	
Borsäure	0,60	0,80
Citronensäure	5,70	6,75
Carbolsäure	1,20	3,50
Pikrinsäure	7,50	14,50
Schwefelsaures Chinin	45,00	55,00
Phosphorsaures Codein	50,00	1375,00
Formaldehyd	1,10	1,80
Wollfett	2,00	3,50
Jod	34,50	40,00
Salzsaures Morphin	380,00	590,00
Rizinusöl	1,10	1,70
Vaseline	1,09	2,00

Sicherlich hat die Preissteigerung nach dem Beginn der Feindseligkeiten noch weiter zugenommen, und es sind auch bereits vereinzelte Nachrichten über einen empfindlichen Mangel an Chemikalien nach Deutschland gedrungen, welche zeigen, daß die englische Hilfe, die man jetzt ja in bereitwilliger Weise zu geben versprochen hat (!), keinen ausreichenden Ersatz vor allem für zahlreiche chemische Rohmaterialien der Textilindustrie hat schaffen können. Morselli erwähnt bereits, daß allein der Verlust der italienischen Volkswirtschaft, den die Steigerung der Preise für notwendige Düngemittel gebracht hat, sich auf Millionen Lire beläuft.

Besonders bedenklich erscheint auch in Italien die Frage der Versorgung mit Teerfarben. In den ersten 5 Monaten hat man allerdings von deutscher Seite den Italienern eine ausreichende Menge an

Farbstoffen geliefert, aber schon im März sollen die Industrien der Baumwolle und der Wolle unter dem Mangel an Farbstoffen zu leiden gehabt haben und vielfach nicht imstande gewesen sein, ihre Betriebe voll zu beschäftigen. Es kam noch hinzu, daß Soda und Ätznatron, die vorwiegend aus England bezogen wurden, knapp waren und das gleiche galt auch von Ölsaaten und von Teerprodukten. Nur eine große Sprengstoffabrik hat mit großen Schwierigkeiten sich genügende Mengen von Benzol und Toluol (!) verschaffen können, und die chemisch-pharmazeutische Industrie hat infolge Mangels zahlreicher Einfuhrprodukte, wie Alkaloiden und Chininsalzen, Brom, Jod, Wismut, Rizinussaat, synthetischen Verbindungen, Wollfett, Formaldehyd, Phenol und vielen anderen Verbindungen, große Schwierigkeiten überwinden müssen.

Aus allen diesen zahlreichen Mißständen schließt Morselli, daß die gegenwärtige Lage der chemischen Industrie Italiens eine Reihe von Verpflichtungen auferlege, deren Erfüllung er als eine nationale Aufgabe bezeichnet. Vor allem müsse in Zukunft das Land von der Abhängigkeit vom Ausland bezüglich der Beschaffung von Düngemitteln befreit werden. In diesem Zusammenhang weist er selbstverständlich vor allem auf die Stickstofffrage und das Kaliproblem hin, die ja beide für Italien von größter Bedeutung sind. Bemerkenswerterweise sieht Morselli das Bedenkliche der Lage Italiens bezüglich der Beschaffung von Salpeter darin, daß England einmal gewillt sein könnte, die Straße von Gibraltar für die italienische Salpetereinfuhr zu sperren. Aus diesem Grunde müsse man auch in Italien die Bindung des Luftstickstoffes industriell im Interesse von Staat, Industrie und Landwirtschaft weit mehr fördern als bisher, obwohl die Ergiebigkeit der italienischen Wasserkräfte weit hinter denjenigen von Norwegen zurücksteht. Vor allem weist er auf den Kalkstickstoff hin, der berufen sein solle, Italien von der Abhängigkeit gegenüber Chile zu befreien. Seine diesbezüglichen Ausführungen sind allerdings etwas phantastisch gehalten. Das gleiche gilt wohl in noch höherem Grade von den Bemerkungen über die Linderung der Kalinot, die bedenklich an gewisse amerikanische Ideen anknüpfen und wohl auch in Italien keine übermäßig große Begeisterung erwecken werden, denn weder aus den Mutterlaugen der italienischen Salinen noch aus der Asche der Trauben dürfte Italien seinen Kalibedarf in ausreichender Weise in der Zukunft zu decken imstande sein. Auch der Hinweis auf die etwas unsicheren Kalischätze, die sich in der Nähe der Steinsalzlager von Toskana, Kalabrien und Sizilien befinden sollen,

wird in Italien zurzeit kaum zu umfangreichen und kostspieligen Bohrversuchen Veranlassung geben, denn der italienische Staat dürfte zurzeit diese Aufgaben wohl kaum als besonders dringlich erachten.

Gegen England gerichtet sind dagegen die Ausführungen über den starken Verbrauch an Kupfersulfat in Italien, das bisher zum überwiegenden Teil aus England bezogen wurde. Hier wendet sich Morselli vor allem gegen jene in Italien angeblich besonders starke Vorliebe für fremde Produkte zuungunsten des einheimischen Gewerbefleißes.

Am bedenklichsten wird aber die Abhängigkeit der italienischen Industrie in der Farbstofffrage empfunden, und hier sieht man deutlich, welche Hoffnungen man in Italien vielfach auf die Bemühungen der englischen Regierung zur Begründung einer eigenen leistungsfähigen Farbenindustrie gesetzt hat. Man ist verständig genug, um einzusehen, daß Italiens chemische Industrie in keiner Weise das ausreichende Kapital, die Organisation und die technischen Fähigkeiten besitzt, um etwas Ähnliches auch in Italien ins Werk zu setzen, aber man kann nicht umhin, seiner Freude Ausdruck zu geben, daß der deutschen Hegemonie in der Farbenindustrie in England ein leistungsfähiger Konkurrent entstehen werde, da man unter diesen Umständen hoffen könne, von den deutschen Fabrikanten besser behandelt zu werden.

Auch die Industrie der pharmazeutischen Produkte in Italien ist trotz einzelner leistungsfähiger Werke im ganzen noch als rückständig zu bezeichnen, was der italienische Chemiker auch ohne weiteres zugibt, und zwar unter ausdrücklicher Anerkennung der deutschen Erfolge, deren innere Berechtigung unzweifelhaft sei. In Italien dagegen scheint immer noch ein innerer Zusammenhang zwischen der chemisch-pharmazeutischen Industrie, den Pharmakologen und den Klinikern zu fehlen, und dieser Zustand hat sicherlich mit dazu beigetragen, die Entwicklung der chemischen Industrie zurückzuhalten. Auch fehlt es in Italien vollständig an Forschungsinstituten nach der Art des besonders aufgeführten Frankfurter Instituts für experimentelle Therapie, welches unter der Leitung von Ehrlich steht. Es ist angesichts dieser offen zugegebenen Mißstände anderseits nicht recht zu verstehen, wie man bei der mangelnden Leistungsfähigkeit der italienischen Fabriken doch dann dazu auffordern kann, nur die italienischen Produkte und Arzneimittel zu gebrauchen, und wie man den Ärzten zumuten kann, minderwertigere Produkte den klinisch erprobten einwandfreien Erzeugnissen ausländischer Fabriken vorzuziehen.

Morselli schließt seine Ausführungen mit einem Appell an die Regierung, künftighin die chemische Industrie Italiens weit mehr als bisher zu unterstützen. Es erscheint nicht unmöglich, daß auch hier die Not sich als eine harte Lehrmeisterin erweisen wird, doch bedarf es dazu noch weit mehr als in anderen Ländern einer eingehenden Aufklärung der Behörden über die Bedeutung der chemischen Industrie, die gerade in Italien große Schwierigkeiten bereiten dürfte, denn dort führen in noch höherem Maße als in anderen Ländern chemisch unerfahrene Juristen und Kaufleute auch in der Industrie das große Wort. Vor allem kommt es in Italien im ganzen nur selten vor, daß Männer der Praxis überhaupt zu einflußreichen Staatsstellungen gelangen und längere Zeit auch in solchen Stellungen bleiben können. Es kann deshalb unter diesen Umständen nicht wundernehmen, daß die bisherigen gesetzgeberischen Versuche des italienischen Staates und seiner ausgesprochen fiskalischen Steuerpolitik gerade in bezug auf die chemische Industrie des Landes keine sehr großen Erfolge aufzuweisen gehabt haben.

Die Hydrolyse der Zellulose und des Holzes.

Von

Dr. Erik Hägglund, Bergvik (Schweden).

Einleitung.

Das Studium der Hydrolyse der Zellulose hat, seitdem Braconnot vor etwa hundert Jahren seine klassischen Versuche ausführte, immer sehr großes Interesse erweckt. Dies darf wohl wenigstens zum Teil dem Umstande zugeschrieben werden, daß man von vornherein durch die Verzuckerung der Zellulose einen aussichtsvollen Weg zur Herstellung von Zucker und Alkohol zu finden hoffte. Eine eingehendere und mehr wissenschaftliche Behandlung dieses Problems neben den praktischen Bestrebungen wurde am Ende des vorigen Jahrhunderts begonnen, und während der letzten Zeit haben die wissenschaftlichen Untersuchungen über die Hydrolyse der Zellulose große Fortschritte gemacht. Allerdings ist es bei weitem noch nicht gelungen, den Mechanismus des Zelluloseabbaues durch Hydrolyse und die Anzahl und die Eigenschaften der Hydrolysenprodukte einigermaßen exakt zu bestimmen und auseinanderzusetzen. Aber man kann doch nach der Kenntnis des heutigen Standpunktes in dieser Frage und nach den außerordentlich schönen Resultaten, welche auf benachbarten Gebieten der organischen Chemie erzielt worden sind, sagen, daß dieses Problem nicht als unlöslich betrachtet werden darf, sondern daß seine Erledigung nur als eine Zeitfrage anzusehen ist.

In naher Beziehung zu dem wissenschaftlichen Fortschritte auf diesem Gebiete steht die Frage der Erzeugung von Zucker oder Alkohol durch Hydrolyse der Zellulose und deren technisch-ökonomische Lösung. Als Ausgangsmaterial kommt hier hauptsächlich das Holz in Betracht. Da das Holz außer der Zellulose noch andere Kohlenhydrate enthält, so gestaltet sich das Studium der Hydrolyse des Holzes noch komplizierter als das der Zellulose allein. Vorläufig müssen wir uns hier hauptsächlich auf empirische Ergebnisse beschränken. Für weitere Untersuchungen ist es indessen zweifellos von großem Wert, diese Resultate kritisch zusammenzustellen und nach geeigneten Gesichtspunkten zu ordnen.

I.

Die Hydrolyse der Zellulose.

1. Wirkung von konzentrierten Säuren.

A. Schwefelsäure.

a) Historisches.

Die ersten Untersuchungen über die Hydrolyse der Zellulose rühren von Braconnot[1]) her. In verschiedener Hinsicht sind diese Versuche bemerkenswert, und deshalb sei hier das Braconnotsche Verfahren bei einem seiner typischen Versuche ausführlich geschildert.

Leinen wurde mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,827 (= 91,5 % H_2SO_4) während längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wobei die Zellulose in Lösung ging. Dann wurde mit Wasser verdünnt und eine geraume Zeitlang gekocht. Dabei entstand gärfähiger Zucker, welcher mit dem aus Stärkemehl oder Weintrauben erhältlichen identisch war. Wenn die Schwefelsäurelösung der Zellulose mit Kalk neutralisiert und die neutrale Lösung eingedampft wurde, entstand ein Sirup, der als „arabischer Gummi" bezeichnet wurde und welcher hydrolytisch in Zucker und eine saure Substanz gespalten werden konnte. Diese Substanz nannte Braconnot „acide végétosulfurique". Sie konnte durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gärfähigen Zucker übergeführt werden. — In dieser Weise gelang es z. B., 23,3 g Zucker aus 20,4 g Leinen zu erhalten. Diese Ausbeute zeigt, daß die Verzuckerung der Zellulose vollständig ist. Die Zuckermenge wurde durch Eindampfen bestimmt, eine Methode, welche natürlich an Zuverlässigkeit viel zu wünschen übrig läßt.

Die Braconnotschen Befunde regten eine Reihe von Forschern an, dieses Thema weiter zu behandeln. Zu erwähnen sind: Vogel[2]), Vauquelin[3]), Berthollet und Fourcroy. Diese Autoren lieferten vorzugsweise eine Nachprüfung der Versuche von Braconnot, insbesondere in bezug auf das Endprodukt, den Zucker.

Die ersten eingehenderen Untersuchungen über die Zwischenprodukte des Abbaus mit konzentrierter Schwefelsäure sind von

[1]) Ann. Chim. Phys. **12**, 172 (1819); **25**, 81 (1827)
[2]) Dingl. polyt. Journal **1**, 325 (1820).
[3]) Ann. Chim. Phys. **21**, 44 (1822).

Blondeau de Carolles[1]) ausgeführt worden. Die von Braconnot mit dem Namen „acide végéto-sulfurique" bezeichnete Substanz wurde von ihm näher studiert; er konnte nachweisen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure Zelluloseschwefelsäuren von verschiedener Zusammensetzung entstehen. Die Ergebnisse sollen später genauer besprochen werden. Die Abbauzwischenprodukte der Zellulose durch Schwefelsäure wurden ferner von Marchand[2]), Fehling[3]) und Poumarède und Figuier[4]) untersucht. Die letzteren erhielten bei der Behandlung von Filtrierpapier mit Schwefelsäure eine „Modifikation" der Zellulose, welche sie mit dem Namen „Papyrine" bezeichneten, und welche später auf Grund ihrer Aehnlichkeit mit tierischem Pergament „vegetabilisches Pergament" genannt wurde. Die bei diesem Prozeß sich bildende klebrige Substanz, welche auf den Zellulosefasern ausgeschieden wurde, nannte man Amyloid, weil sie mit Jod eine Blaufärbung, jedoch nur bei Anwesenheit von Schwefelsäure, ergab. Die Untersuchungen von Poumarède und Figuier wurden etwas später von Ferwer[5]) fortgesetzt. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Baumwolle beobachtete er, daß sie sofort in eine gallertige Form umgewandelt wurde; allmählich wurde die Lösung immer dünnflüssiger und auf Zusatz von Wasser fiel eine gelatinöse und strukturlose Substanz — das Amyloid — aus. Wenn die Schwefelsäure längere Zeit einwirkte, wurden Dextrine und Zucker erhalten.

Etwa zwanzig Jahre später, im Jahre 1882, veröffentlichte Flechsig[6]) eine umfangreiche Untersuchung über die Hydrolyse von Baumwollzellulose mit Schwefelsäure. Da die Flechsigschen Resultate mehrmals diskutiert und auch in letzterer Zeit von einigen Autoren bezweifelt worden sind, sei hier die Arbeitsweise für die Zelluloseverzuckerung angeführt:

Der hydrolytische Abbau der Zellulose in Zucker verläuft in zwei Phasen. Beim Eintragen der Zellulose in konzentrierte Schwefelsäure entstehen zuerst Zwischenprodukte, wie Amyloid und „Holzschwefelsäuren". Diese Produkte lassen sich durch Erhitzen mit verdünnten Säuren eventuell unter Druck verzuckern. Die Ausbeute an Zucker,

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 427 (1842); Lieb. Ann. **52**, 412 (1844).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **35**, 200 (1845).
[3]) Lieb. Ann. **53**, 135 (1845).
[4]) Compt. rend. **33**, 918 (1846).
[5]) Dingl. polyt. Journal **159**, 218 (1861).
[6]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 524 (1882).

bestimmt durch Reduktion von Fehlingscher Lösung, betrug 96,9 bis 98,6 % der Zellulose, war also fast quantitativ. Flechsig arbeitete folgendermaßen. Erste Phase: „50 g entfettete, lufttrockene Baumwolle wurden in eine abgekühlte Mischung von 250 g reiner Schwefelsäure des Handels (75 % SO_3 = 91,8 % H_2SO_4) und 84 g Wasser, also in 68,86 %ige H_2SO_4, unter möglichster Vermeidung aller Erhitzung eingetragen, die trübe Lösung 1 Stunde stehen gelassen und mit ungefähr 3/4 ihres Volumens Wasser verdünnt. Mit Ausnahme sehr geringer Mengen einer grauweißen Substanz, die oben auf der Flüssigkeit schwimmt und wahrscheinlich von Verunreinigungen der Baumwolle herrührt, ist jetzt die ganze Flüssigkeit klar und nur schwach gelb gefärbt. Man läßt die Lösung einen Tag stehen und filtriert dann." Bei der zweiten Phase wurde mit Wasser verdünnt, so daß die Lösung etwa 2,5 % H_2SO_4 enthielt, worauf 5 bis 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde. Nach Neutralisation mit Baryt, Filtrierung und Verdampfung konnte der Zucker in Kristallen erhalten werden, welche nach mehrmaligen Umkristallisationen die Drehung und das Reduktionsvermögen von Glukose zeigten. Wie von Flechsig hervorgehoben wurde, ist dadurch einwandfrei nachgewiesen, daß der Zellulosezucker und der Stärkezucker, die Glukose, identisch sind.

Hönig und Schubert[1]) arbeiteten über die Zelluloseschwefelsäuren und konnten dabei unter anderem die Resultate von Blondeau de Carolles (a. a. O.) bestätigen. Durch Fraktionierung der Bariumsalze gelang es ihnen auch, wohlcharakterisierte Verbindungen herzustellen. Ueber den Einfluß der Temperatur, der Einwirkungsdauer und des Verhältnisses zwischen Zellulose- und Säuremenge auf die Bildung und Zusammensetzung der Zelluloseestersäuren wurden ebenfalls Untersuchungen ausgeführt.

Mit diesem Thema beschäftigte sich auch Stern[2]). Er isolierte mehrere Salze der Zelluloseschwefelsäuren, bestimmte ihre Zusammensetzung und versuchte den Mechanismus des Abbaues durch Gleichungen auszudrücken.

In späterer Zeit hat Neuman[3]) eine Nachprüfung der Braconnotschen Versuche gemacht. Dabei wurde nur auf die Zuckerausbeute Rücksicht genommen. Aus Watte wurde eine Ausbeute von 91 %, aus Leinwand und Filtrierpapier 87 % Zucker gewonnen, also

[1]) Monatshefte f. Chemie **6**, 709 (1885); **7**, 455 (1886).

[2]) Journ. Soc. Chem. **67**, 74 (1895). Thesis for D. Sc. London Univ. 1894.

[3]) Dissertation, Dresden 1910, S. 34.

erheblich weniger, als Braconnot erhalten konnte. Der Zucker wurde polarimetrisch und durch Gärung bestimmt. — Die Flechsigschen Resultate, welche bereits kurz besprochen worden sind, wurden in letzterer Zeit unter anderen von Schwalbe und Schulz[1]) stark angezweifelt. Dies veranlaßte Ost und Wilkening[2]), eine Nachprüfung der Flechsigschen Versuche zu unternehmen. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Angaben Flechsigs im wesentlichen richtig sind. Unter Zugrundelegung der Angaben von Flechsig und von Ost und Wilkening hat Schulz[3]) eine Neubearbeitung dieses Themas unternommen. Auffallenderweise konnten bei einer Reihe von Versuchen über Verzuckerung von Sulfitzellstoff höhere Glukoseausbeuten als 48,2 % (Reduktionswert) des Ausgangsmaterials nicht erhalten werden. Schließlich wurde noch einmal in dem Ostschen Laboratorium von Mühlmeister[4]) eine große Anzahl Versuche über die Verzuckerung von neun verschiedenen Zelluloseарten nach den Angaben von Flechsig ausgeführt. Hierdurch wurde einwandfrei bewiesen, daß bei dem hydrolytischen Abbau mit Schwefelsäure die Zellulose quantitativ in Glukose übergeführt werden kann. Die obenerwähnten Untersuchungen sollen weiter unten eingehender besprochen werden.

b) Die Abbauzwischenprodukte der Sulfolyse.

α) Allgemeines über den Abbau.

Der Abbau der Zellulose mit konzentrierter Schwefelsäure — Sulfolyse genannt — geht, wie im allgemeinen angenommen wird, über eine Reihe von Zwischenprodukten. Man ist berechtigt anzunehmen, daß beim Lösen der Zellulose in kalter Schwefelsäure zunächst wasserunlösliche Produkte entstehen, die mit verschiedenen Namen bezeichnet worden sind: „Flechsigs Amyloid", „Pergament" und „Guignet-Zellulose"[5]). Wenn die Säure während längerer Zeit einwirkt, entstehen Zelluloseschwefelsäuren von verschiedener Zusammensetzung, welche durch Verseifung mit Alkohol in Zellulosedextrine mit abnehmendem Molekulargewicht übergehen. Es ist bis jetzt gelungen,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 916 (1910).

[2]) Chemiker-Ztg. **34**, 461 (1910).

[3]) Schulz, Zur Kenntnis der Zellulosearten. Berlin 1911.

[4]) Dissertation, Hannover 1913.

[5]) Es sei bemerkt, daß die Guignet-Zellulose in reinem Zustande wasserlöslich sein soll.

den Abbau bis auf die Schwefelsäureester der Zellobiose (Zellose) zu führen. Die wasserlöslichen Schwefelsäureester und Zellulosedextrine können annähernd quantitativ durch Kochen oder durch Erhitzen mit verdünnter Säure unter Druck in Glukose hydrolysiert werden; die wasserunlöslichen Zwischenprodukte lassen sich durch eine solche Behandlung nicht quantitativ in Zucker überführen, sondern müssen zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure weiter abgebaut werden.

β) Erste Abbaustufe. Die „Amyloide".

Die Guignet-Zellulose. Guignet[1]) hat gefunden, daß, wenn trockene Baumwollzellulose mit Schwefelsäure von 62,5 % durchtränkt wird, die Zellulose ein gelatinöses und transparentes Aussehen erhält. Wurde die gelatinöse Masse bis auf etwa 100° C. erhitzt, so ging sie sofort in „Holzdextrin" über. Mit Wasser ausgewaschen wurde die „Cellulose colloide" in reinem Wasser löslich. Eingetrocknet und mit Wasser behandelt soll sie eine milchige Flüssigkeit geben. Aus der kolloiden Lösung wurde durch Zusatz von Elektrolyten, nicht aber durch Kochen, die Guignet-Zellulose gefällt. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht und wird von Jod nicht gefärbt; bei Gegenwart von Schwefelsäure tritt Violettfärbung ein; die Lösung ist schwach rechtsdrehend. Wird die trockene Guignet-Zellulose eine Minute lang mit Schwefelsäure von 78 % behandelt, so bildet sie eine wasserunlösliche Substanz, welche nach Guignet mit „pflanzlichem Pergament" identisch sein soll. Nach Untersuchungen von Schulz (a. a. O.) ist dies nicht richtig[2]).

Flechsigs Amyloid. Diese Substanz läßt sich nach Schulz folgendermaßen herstellen: 5 g lufttrockene Brunssche Verbandwatte werden in einem Porzellanmörser in die erkaltete Mischung von 30 g Schwefelsäure (92 % H_2SO_4) und 10 g destilliertem Wasser, d. h. 69 %ige H_2SO_4, im Laufe von 1 bis 2 Stunden nach und nach eingetragen. Die Masse wird klebrig, sirupförmig, grauweiß und undurchsichtig. Die Anfangstemperatur beim Eintragen schwankte zwischen 6 bis 19° C.; während des Eintragens wird die Temperatur durch zeitweiliges Kühlen unter 30° C. gehalten. Hierauf scheidet sich beim Zusatz von destilliertem Wasser eine flockige, weiße Masse ab, die teilweise milchig ist und beim Filtrieren zum großen Teil kolloid gelöst durch das Leinenfilter gesaugt wird. Ohne Rücksicht

[1]) Compt. rend. **108**, 1258 (1889).

[2]) Vgl. weiter unten.

auf diese Verluste wird so lange mit destilliertem Wasser dekantiert, bis die Vohlsche Probe Schwefelfreiheit ergibt, was sich nach mehreren Tagen erzielen läßt.

Das Produkt färbt sich mit Jod nur bei Gegenwart von Schwefelsäure blau an. Flechsigs Amyloid ist wie die Guignet-Zellulose ein reversibles Kolloid. Die Löslichkeit in 10%iger Natronlauge ist fast vollständig. Bei etwa 105° wird das Amyloid zersetzt, während sowohl Guignet-Zellulose als Pergament diese Temperatur vertragen. Die Alkalilöslichkeit des letzteren ist auch erheblich kleiner. Bezüglich anderer Eigenschaften vergleiche man Tabelle 1.

Pergamentzellulose. Um Pergamentzellulose darzustellen, wird Filtrierpapier, Baumwolle u. dgl. während etwa einer halben Minute mit Schwefelsäure von 78% behandelt, dann rasch in einen Ueberschuß von Wasser eingetaucht und mit Wasser gewaschen. Dieser Vorgang ist schon von Poumarède und Figuier (a. a. O.) angegeben worden. Durch diese Behandlung werden die Zellulosefasern miteinander zusammengeklebt, so daß die Oberfläche eine zusammenhängende Schicht bildet. Man hat angenommen, daß der Vorgang der Pergamentisierung darin besteht, daß die in der Schwefelsäure zuerst gelöste Zellulose bei Einführung in das Wasser auf den Zellulosefasern ausfällt. Flechsigs Amyloid und Pergament wären also in ihren chemischen Eigenschaften identisch, was auch von Flechsig angenommen wurde; nach den Untersuchungen von Schulz soll dies aber nicht der Fall sein.

Die chemischen Eigenschaften der obenerwähnten Abbauprodukte sind von Schulz eingehend studiert worden. Die Resultate seiner Untersuchungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Die obenerwähnten Abbauprodukte der Zellulose gehören nach einigen Forschern in die Gruppe der Hydratzellulosen und bilden den Uebergang zu den Hydrozellulosen; bei dieser Gruppierung ist das Reduktionsvermögen maßgebend. Die Pergamentzellulose dürfte nach Schwalbe eine Hydrohydratzellulose sein.

Ob wir es hier mit streng definierten und typischen Körpern zu tun haben, ist natürlich fraglich; festgestellt ist diese Sache jedenfalls nicht. Mühlmeister (a. a. O.) behauptet, daß „bei dem kontinuierlichen Fortgang der Schwefelsäurehydrolyse keine typischen Körper bestimmter Abbaustufen isoliert werden können". Beweise für diese Behauptung hat er nicht erbracht. Aber es scheint nach dem, was wir bis jetzt von der Sulfolyse der Zellulose kennen, sicher, daß es mit großen, ja vielleicht unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden

Tabelle 1[1]).

Substanz	Zellulosezahl	Korr. Kupferzahl	Korr. Hydrolysierzahl	Hydrolysierdifferenz	Alkalilöslichkeit %	Anfärbevermögen gegenüber Jod
Guignet-Zellulose . .	2,78	10,76	7,26	− 3.5	70,1	Violett nur bei Gegenwart von H_2SO_4.
Flechsigs Amyloid . .	1,78	18,36	26.67	8,3	99,4	Violett nur bei Gegenwart von H_2SO_4.
Pergament aus Brunsscher Verbandwatte	0.56 2,0	7,11	17,63	10,5	70,1	Blau.
Pergament aus Filtrierpapier	2,42 2,34	4,9	15,7	10,8	18.3	Blau.
Pergamentierte Guignet-Zellulose . .	0,018	18,8	20,5	1,7	73,3	Blau.

ist, die Reaktion zwischen Zellulose und starker Schwefelsäure so zu leiten, daß man durch bloße Aenderungen der Säurekonzentration und der Einwirkungszeit völlig einheitliche Produkte und nicht Mischungen von verschiedenen Abbaustufen erhält.

Der Wert der Untersuchungen von Schulz liegt vor allem darin, daß dadurch nachgewiesen worden ist, daß die seit langem bekannten und mit mehreren Namen bezeichneten wasserunlöslichen Ab-

[1]) Hier müssen die von Schwalbe (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1341 [1907]) vorgeschlagenen und eingeführten Untersuchungsmethoden von Zelluloseearten erwähnt werden. Von kochender Fehlingscher Lösung werden Zelluloseabkömmlinge mit aktivem Karbonyl unter Ausscheidung von Kupferoxydul oxydiert. Die reduzierte Menge Kupfer auf 100 g Zellulose wird Kupferzahl genannt. Außerdem können die Zellulosen Fehlingsche Lösung absorbieren; diese Kupfermenge, ebenfalls auf 100 g Zellulose bezogen, wird Hydratkupferzahl oder Zellulosezahl genannt. Durch die von Schwalbe ausgearbeitete Methode der Kupferzahlbestimmung wird das Hydratkupfer in die Kupferzahl einbezogen. Um die „wahre Kupferzahl", d. h. die Differenz zwischen der direkt gefundenen Kupferzahl und der Zellulosezahl, zu finden, muß also auch die Zellulosezahl bestimmt werden. Die Hydrolysierzahl ist ein Ausdruck für den Hydrolysengrad der Zellulose. Schwalbe ist der Ansicht, daß „je stärker eine Zellulose hydrolysiert ist, um so mehr entstehen reduzierende Stoffe bei der Hydrolyse". Die zu untersuchende Substanz wird mit 5%iger Schwefelsäure während genau 1/4 Stunde gekocht, worauf die Reduktion der Fehlingschen Lösung wie gewöhnlich vorgenommen wird. Die Hydrolysierzahl wird auch in Gramm Kupfer für 100 g Substanz ausgedrückt. Die Hydrolysierdifferenz ist der Unterschied zwischen der Hydrolysierzahl und der Kupferzahl. Betreffs weiterer Einzelheiten der Bestimmungsmethoden sei auf die Darstellung in Schwalbe, „Die Chemie der Zellulose", S. 625 ff., verwiesen.

bauprodukte nicht identisch sind, da sie sehr große Verschiedenheit in chemischer Hinsicht aufweisen.

γ) Die Zelluloseschwefelsäuren und die Zellulosedextrine.

Wenn konzentrierte Schwefelsäure während längerer Zeit auf Zellulose eingewirkt hat, kann man durch Zusatz von Wasser zu der Zelluloseschwefelsäurelösung keine Fällung erhalten. Mit absolutem Alkohol oder Aether entstehen dagegen gelatinöse Ausscheidungen, welche mit dem Namen Zelluloseschwefelsäuren bezeichnet worden sind. Braconnot (a. a. O.) hatte diese Körper schon in der von ihm mit „acide végéto-sulfurique" bezeichneten Substanz beobachtet. Blondeau de Carolles (a. a. O.) studierte diese Schwefelsäureverbindung näher. Er löste Baumwolle in Schwefelsäure und verdünnte nach verschiedenen Zeiten mit Wasser; die Lösung wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert und dann filtriert, worauf das Filtrat eingedunstet und mit Alkohol gefällt wurde. Die dabei erhaltenen Bariumsalze der Zelluloseschwefelsäuren hatten folgende Zusammensetzung:

Tabelle 2.

Zeit für die Einwirkung der konz. Schwefelsäure Stunden	Zusammensetzung der Salze
½	$C_{18}H_{36}O_{18}(SO_3)_2BaO \cdot 2H_2O$
12	$C_{10}H_{20}O_{10}(SO_3)_2BaO \cdot 2H_2O$
24	$C_4H_8O_4(SO_3)_2BaO \cdot 2H_2O$

Dadurch war also festgestellt, daß in diesen Salzen das Verhältnis zwischen BaO und SO_3 konstant und gleich 1 : 2 ist. Fehling[1]) und Marchand[2]) konnten diesen Befund bei zwei anderen Bariumsalzen, welche sie isolierten, bestätigen.

Hönig und Schubert[3]) haben die Zelluloseschwefelsäuren eingehender geprüft. Sie lösten z. B. 10 g Baumwollzellulose in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und beobachteten den Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Bariumsalze der Zelluloseschwefelsäuren.

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.

Tabelle 3.

Temperatur ° C.	Bariumgehalt der Ba-Salze der Zellulose-schwefelsäuren %	Drehung $(\alpha)_j$
7	25,37	− 3,65
10	26,65	− 1,62
20	26,75	+ 37,05
25	24,34	+ 44,10
33	25,40	+ 57,36
40	25,29	+ 72,99

Während also der Bariumgehalt der Schwefelsäureverbindungen annähernd konstant ist, steigt das spezifische Drehungsvermögen ziemlich rasch.

Ueber den Einfluß des Verhältnisses zwischen Säure- und Zellulosemenge auf die optische Drehung bzw. den Barium- und Schwefelsäuregehalt der Salze wurden ebenfalls Untersuchungen angestellt. Es ergab sich dabei, daß das Drehungsvermögen nicht wesentlich beeinflußt wurde, daß aber der Gehalt an Barium und Schwefelsäure bis auf eine gewisse Grenze ansteigt; doch scheinen die Ergebnisse nicht ganz zuverlässig zu sein.

Ferner wurde der Einfluß der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure studiert; es zeigte sich, daß sowohl der Bariumgehalt als das Drehungsvermögen der Salze mit der Zeit ansteigt.

Die Autoren haben auch folgende allgemeine Formeln der Schwefelsäureverbindungen aufgestellt: für die Salze:

$$C_{6n}H_{10n-x}O_{5n-x}(SO_4m')_x;$$

und für die freien Säuren:

$$C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x.$$

Da vollständige Analysen der Salze und Säuren nicht ausgeführt sind, müssen diese letzteren Behauptungen als sehr spekulativ und ungewiß angesehen werden.

Die Lösungen der Bariumsalze reduzieren Fehlingsche Lösung. Werden die Salze mit kochendem Wasser behandelt, so wird Bariumsulfat gemäß folgender Gleichung abgespaltet:

$$C_{6n}H_{10n-x}O_{5n-x}(SO_4H)_x + \frac{x}{2}H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow C_{6n}H_{10n}O_{5n-\frac{x}{2}}(SO_4H)_{\frac{x}{2}} + \frac{x}{2}H_2SO_4.$$

Während die Bariumsalze gut kristallisieren, sind die freien Säuren äußerst hygroskopische amorphe Substanzen. Von kochendem Alkohol werden die freien Säuren hydrolytisch gespalten, wobei Schwefelsäure und säurefreie Produkte — Zellulosedextrine — gebildet werden. Die Dextrine haben die Formel $C_6H_{10}O_5$.

In einer späteren Abhandlung haben Hönig und Schubert eine andere Arbeitsweise benutzt. Sie lösten 1 g Zellulose in 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und ließen diese eine halbe Stunde lang einwirken. Die Schwefelsäurelösung wurde dann mit der acht- bis zehnfachen Menge absoluten Alkohols verdünnt und während 24 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Schwefelsäureverbindungen wurden abfiltriert, gewaschen und mit Wasser gekocht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Nr.	Entstehungstemperatur ° C.	Löslichkeitsvermögen in Wasser	Rotation $(\alpha)_j$	Reduktionsvermögen, g CuO auf 1 g Substanz bezogen	Jodreaktion
1	3	unlöslich	+ 6,4°	—	blau
2	10—13	„	11,46°	—	„
3	16	„	20,23°	—	„
4	13	schwer löslich	38,45°	—	blauviolett
5	13	„ „	39,67°	0,1502	„
6	25	„ „	47,61°	0,1344	„
7	29—30	„ „	48,16°	0,1221	violett bis rot
8	16	leicht löslich	53,22°	0,1188	—
9	16	„ „	53,66°	0,1151	—
10	29—30	„ „	56,59°	0,1134	—
11	29—30	„ „	63,99°	0,1025	—
12	29—30	„ „	64,07°	0,1020	—
13	30—32	„ „	89,30°	—	—
14	32—34	„ „	110,48°	—	—
15	32—34	„ „	111,62°	—	—
16	36—38	„ „	116,89°	—	—
17	36—38	„ „	118.04°	—	—
18	38	„ „	121,65°	0,0745	—
19	38—40	„ „	127,72°	0,0467	—

Hönig und Schubert sind der Meinung, daß die Produkte 1 bis 3 mit den Amyloiden identisch sind. Dagegen spricht aber die Jodreaktion, welche, wie erwähnt, bei Flechsigs Amyloid und der Guignet-Zellulose nur bei Gegenwart von Schwefelsäure eintritt.

Nach Schwalbe[1]) sind diese Körper außerdem, wenn wir es hier mit dem Amyloid zu tun haben, „nicht aus Estersäuren hervorgegangen, es sei denn, daß diese Estersäuren nur in konzentrierter Schwefelsäure beständig sind und durch Wasser sofort zerfallen". Außer den Substanzen 4 bis 7, welche als „lösliche Zellulose" bezeichnet wurden, sind die übrigen als wirkliche Dextrine anzusehen. Aus der Tabelle geht ferner hervor, daß die optische Drehung mit steigender Temperatur immer größer wird, während das Reduktionsvermögen der Abbauprodukte abnimmt. Im Verhalten gegen Jod haben diese Substanzen, wie Hönig und Schubert hervorheben, mit den Abbauprodukten der Stärke gewisse Aehnlichkeiten. Die lösliche Stärke bzw. die Amylodextrine geben bekanntlich mit Jod Blaufärbung, die Erythrodextrine färben violett bis rot, während die Achroodextrine, wie die Enddextrine der Zellulose, mit Jod keine Reaktion geben.

Stern[2]) hat im Jahre 1894 dieses Thema weiter bearbeitet. Baumwolle wurde in Schwefelsäure von bestimmter Temperatur so lange eingetragen, bis nichts mehr aufgelöst wurde. Dies dauerte 3 Stunden. Die Zelluloselösung wurde 4 Stunden lang stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und mit Baryt neutralisiert. Nach dem Filtrieren und Eindampfen wurde mit Alkohol gefällt, worauf die ausgeschiedenen Bariumsalze durch Lösen in Wasser und Ausfällung mit Alkohol gereinigt wurden. War die Temperatur bei der Behandlung 5° oder 15°, so wurden in beiden Fällen Salze erhalten, welche mit der Formel $C_6H_8O_3[SO_4]_2Ba$ am nächsten übereinstimmten. Die Salze reduzierten Fehlingsche Lösung nicht, und ihr optisches Drehungsvermögen war bei 5° +24° und bei 15° +54°.

Die Bariumsalze wurden mit verdünnter Schwefelsäure (2 %) während einer halben Stunde hydrolysiert. Die Lösung wurde neutralisiert und durch fraktionierte Fällung mit Alkohol niedergeschlagen. Dabei wurden in einer Ausbeute von 80 bis 95 % Produkte erhalten, deren Barium- und Schwefelsäuregehalt mit der Formel

$$C_{18}H_{28}O_{13}(SO_4)_2Ba$$

übereinstimmte. Außerdem erhielt man Glukose.

Um die verschiedenen Stufen der Hydrolyse zu bestimmen, wurde das bereits erwähnte Ba-Salz der Zellulosedisulfosäure $C_6H_8O_3(SO_4H)_2$ mit 2 %iger Schwefelsäure während 7, 15, 20 und 30 Minuten auf 100° erhitzt. Dabei entsteht zunächst das Ba-Salz von Zellulose-

[1]) Die Chemie der Zellulose, S. 266.

[2]) Thesis for D. Sc. Lond. Univ. 1894. Journ. Soc. Chem. **67**, 74 (1895).

monosulfosäure $C_6H_9O_4SO_4H$. Diese beiden Ester haben keine Wirkung auf Fehlingsche Lösung. Bei weiterem Kochen nimmt der Schwefelsäuregehalt der Salze ab. Nachdem 30 Minuten erhitzt war, erhielt z. B. Stern ein Produkt von der Zusammensetzung

$$C_{12}H_{19}O_9SO_4ba.$$

Wurde die Hydrolyse längere Zeit, bis auf 2 Stunden, fortgesetzt, so entstanden Zucker und Schwefelsäureverbindungen, deren Gehalt an Ba und H_2SO_4 immer kleiner wurde. Stern hat für diese Zelluloseschwefelsäuren auf Grund von Schwefelsäure- und Bariumbestimmungen der Bariumsalze eine Reihe von Formeln aufzustellen versucht. Der Wert dieser Bestrebungen ist jedoch zweifelhaft. Denn es ist fraglich, ob es in dieser Weise gelingen kann, die verschiedenen Stufen der Hydrolyse zu bestimmen. Es scheint vielmehr, daß man durch diese Arbeitsweise immer zu Gemischen von verschiedenen Stoffen und nicht zu einheitlichen Verbindungen gelangen muß.

Die Kenntnis der Zelluloseschwefelsäuren ist in der letzten Zeit durch die Untersuchungen von Euler und Melander sowie Mühlmeister erweitert worden.

Euler und Melander[1]) haben eine neue Methode ausgearbeitet, wodurch es ihnen gelungen ist, eine wohlcharakterisierte Substanz herzustellen, welche sie als das Ba-Salz der Zellobioseschwefelsäure auffassen. Sie lösten 60 g Baumwolle bei 0° in 150 ccm rauchender Schwefelsäure, was etwa $^3/_4$ Stunden dauert. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur während einer halben Stunde stehen gelassen und dann unter Umrühren in kaltes Azeton eingetragen. Die dabei entstandene Fällung wurde mit Azeton gewaschen, abgepreßt, in Wasser gelöst und mit Tierkohle in der Kälte behandelt. Die Lösung wurde mit Bariumhydroxyd neutralisiert, von ausgeschiedenem Bariumsulfat durch Filtrieren getrennt, eingedunstet und mit absolutem Alkohol gefällt. Die Fällung war kristallinisch, und die Ausbeute betrug 50 % der theoretischen. Das Salz war nicht hygroskopisch, in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser aber leicht löslich. Die freie Säure konnte durch Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung des Salzes erhalten werden. Sie war sehr hygroskopisch, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das Bariumsalz, mit Wasser gekocht, wurde unter Ausscheidung von Bariumsulfat gespalten. Diese Spaltung verläuft glatter bei Anwendung von verdünnten Säuren oder Alkalien. Das

[1]) Nach einem Vortrag in Kemiska Sällskapet in Stockholm, 1910. An anderer Stelle noch nicht veröffentlicht.

Salz war rechtsdrehend und reduzierte Fehlingsche Lösung nur in der Wärme. Die Analyse des Salzes ergab:

$$Ba = 14{,}94\,\%, \qquad SO_4 = 19{,}25\,\%.$$

Durch Umkristallisation wurde der Bariumgehalt nicht wesentlich geändert. Mit der Analyse stimmte am nächsten die Formel

$$C_{12}H_{21}O_{10}SO_4ba$$

überein, dessen Barium- und SO_4-Gehalt gleich 14,02 bzw. 19,61 % ist. Daß es sich wirklich um eine einbasische Säure handelt, wurde festgestellt; durch Hydrolyse des Salzes wurde eine Glukosemenge erhalten, welche mit der theoretischen übereinstimmte. Aus den erwähnten Gründen wurde das Salz mit dem Bariumsalz der Zellobioseschwefelsäure als identisch angesehen.

Im Eulerschen Laboratorium sind später die Untersuchungen über dieses Thema von Yllner[1]) fortgesetzt worden. Er löste 40 g Filtrierpapier in 100 g 80%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 12 Stunden wurde mit 1 l Wasser verdünnt, mit Kreide neutralisiert und die gebildete Menge Glukose vergoren und abdestilliert (1,2 bis 2,1 g). Nach dem Eindampfen auf 250 ccm und Reinigung mit Tierkohle wurde mit Alkohol in Fraktionen gefällt. Die in dieser Weise erhaltenen Dextrine waren Mischungen von Homologen. Das Reduktionsvermögen steigt mit der optischen Drehung, was mit den obenerwähnten Ergebnissen von Hönig und Schubert nicht übereinstimmt. Diese Forscher stellten die Dextrine durch Fällung der Ester mit Alkohol und durch alkoholische Verseifung derselben her und fanden, daß mit steigender Darstellungstemperatur die optische Drehung der Dextrine größer wurde, während ihr Reduktionsvermögen abnahm.

Nach der Ansicht von Ost[2]) haben Hönig und Schubert keine echten Dextrine in Händen gehabt, sondern Kondensationsprodukte, welche durch Reversion der Dextrine mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen.

Mühlmeister hat später das Studium der Zelluloseschwefelsäureester bzw. der daraus gewonnenen Dextrine aufgenommen. Er hat dabei die Zelluloseschwefelsäure durch direkte Fällung mit Alkohol und Aether aus Lösungen von Zellulose in 70%iger Schwefelsäure von 15° C. gewonnen. Die Eigenschaften der nach verschiedenen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 103 (1912).
[2]) Lieb. Ann. **398**, 322 (1913).

Zeiten gefällten Produkte gehen aus folgender Tabelle von Mühlmeister hervor:

Tabelle 5.

Zeit in Stunden	Ausbeute aus 1,887 g Zellulose g	Korr. Kupferzahl	Schwefelsäuregehalt in %	Das Reduktionsvermögen der in Alkohol-Aetherlösung gebliebenen Dextrine. mg Cu aus $^{25}/_{2000}$ der Lösung	Bemerkungen
1	1,847	12,4	6,6	—	Wasserunlöslich
2	1,761	19,7	8,1	—	„
3	1,651	24,0	9,6	1,7	Wasserlöslich
4	1,566	22,4	11.7	3,6	„
5	1,410	25.9	11,4	5,6	„
6	1,274	25,9	12.8	6,8	„
7	1,477	25,2	10,5	3,9	„
8	1,322	27,8	11,0	5,7	„
9	1,074	27,5	11,0	7,7	„
11	0,534	34,3	12,1	—	„
12	—	—	—	11,4	„

Mit der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure wird die Ausbeute kleiner, während der Schwefelsäuregehalt und die Kupferzahl der ausgeschiedenen Zelluloseschwefelsäuren bzw. das Reduktionsvermögen der in der Alkohol-Aether-Lösung gebliebenen Dextrine zunimmt.

Bei anderen Versuchen konnten Schwefelsäureester mit einem Schwefelsäuregehalt bis 26% erhalten werden, eine Zusammensetzung, welche mit $1\,SO_3OH$ auf $2\,C_6H_{10}O_5$ annähernd übereinstimmt.

Wenn eine Lösung von 30 g Zellulose in 300 ccm Schwefelsäure nach 20 Stunden mit 2 l Alkohol gefällt wurde, konnten 3,1 g eines Esters mit der Kupferzahl 37,8 und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +15{,}4$ erhalten werden. Wurde der Ester mit kochendem Alkohol verseift, so bildeten sich etwa 40% wasserlösliche Dextrine (Kupferzahl 57,9) und etwa 60% wasserunlösliche Dextrine (Kupferzahl 43,5). Aus der alkoholischen Lösung konnten durch Zusatz von Aether zwei Ester fraktioniert gefällt werden (1. Kupferzahl: 33,4, $[\alpha]_D^{20} = 21{,}1°$; 2. Kupferzahl: 118,9, $[\alpha]_D^{20} = 54{,}3$). Es wurden auch Untersuchungen der Ester und Dextrine nach 2 und 24 Stunden ausgeführt und in allen Fällen wurden Produkte mit verschiedenen Eigenschaften erhalten. Daß es sich hier wirklich um wohlcharakterisierte und einheitliche Verbindungen und nicht um Gemische von Estern bzw. von Dextrinen handelt, konnte nicht erwiesen werden.

Mühlmeister hat durch Azetylierung der Dextrinfraktionen und durch Untersuchungen über die in dieser Weise gewonnenen Azetate Schlüsse über den Grad des Abbaues zu ziehen versucht. Die Ergebnisse der Azetylierung sind in der folgenden Tabelle erwähnt.

Tabelle 6.

I = Wässerlösliche Dextrinfraktion.
II = Wasserunlösliche Dextrinfraktion } fraktionierte Fällung mit
III = „ „ } Alkohol-Aether.

Fraktion	Schmelzpunkt ° C.	$[\alpha]_D^{20}$	Essigsäuregehalt in %
Azetonlöslich I . . .	über 250	− 12,7	63.0
Alkohollöslich I . .	140—160	− 2,1	64,7
„ II . .	100—120	+ 42,1	70.2
„ III . .	90—110	+ 55.2	72.2
Aetherlöslich III . .	70—75	+ 68,6	—
„ II . .	55—60	+ 86,6	—

Die ätherlöslichen Azetate II und III dürften nach Mühlmeister den Glukoseazetaten nahestehen, da sie mit diesen den niedrigen Schmelzpunkt und das hohe Reduktionsvermögen gemein haben. Er hält es für wahrscheinlich, daß Glukosepenta- und Glukosetetraazetat vorliegen. Zellobioseazetat konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus den Versuchen wurde der Schluß gezogen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure nach einer gewissen Zeit eine Reihe von verschiedenen Abbaustufen der Zellulose vorhanden sind und daß es nicht gelingt, einheitliche Dextrine gleicher Molekulargröße herzustellen.

Wenn wir die obenerwähnten Ergebnisse zusammenfassen, wird es klar, daß es trotz ernster und mühseliger Forschungen bei weitem noch nicht gelungen ist, die einzelnen Glieder der Abbaureihe der Zelluloseschwefelsäuren und der Zellulosedextrine zu trennen und noch weniger ihre Eigenschaften einwandfrei zu bestimmen und den Mechanismus der Sulfolyse aufzuklären.

δ) Die Verzuckerung der Abbauzwischenprodukte.

Wie bereits erwähnt, scheint es, als ob Braconnot eine fast vollständige Verzuckerung der Zellulose erreichen konnte. Die von ihm benutzte Methode der Zuckerbestimmung kann jedoch nicht als

einwandfrei gelten. Erheblich exakter waren die Untersuchungen von Flechsig. Er konnte etwa 98 % des Gewichtes der Baumwolle, d. h. etwa 88 % der theoretischen Ausbeute, als Glukose erhalten. Die Zuckerbestimmungen wurden durch Reduktion und Polarisation ausgeführt. Die Flechsigschen Resultate sind von mehreren Autoren angefochten worden; in einer Mitteilung von Schwalbe und Schulz (a. a. O.) wurden sie auch neuerdings wieder bezweifelt. Ost und Wilkening haben daher im Jahre 1910 eine Durchprüfung der Verzuckerungsversuche von Flechsig unternommen und fanden dabei, daß die Flechsigschen Ergebnisse im wesentlichen richtig sind. Das Gelingen der Verzuckerung beruht nach ihrer Ansicht auf zwei Operationen: auf dem „Lösen" und dem „Verzuckern" der Zellulose. Das Lösen der Zellulose in der Schwefelsäure, d. h. die Esterbildung, muß einerseits so weit fortgeschritten sein, daß bei der Verdünnung mit Wasser kein Amyloid ausgeschieden wird, anderseits darf die Säurewirkung nicht zu weit gehen. Ost und Wilkening haben mehrere Versuche ausgeführt, um die günstigsten Bedingungen der Verzuckerung kennen zu lernen. Die Angaben der nachstehenden Tabelle sind aus ihrer Arbeit entnommen. (Tabelle 7, S. 422.)

Die Zuckerbestimmungen erfolgten durch Reduktion von Fehlingscher Lösung. Außerdem wurden in einigen Fällen Gärversuche als Kontrolle ausgeführt. Die dabei erhaltenen Alkoholausbeuten betrugen 80 bis 83 % der durch Reduktion ermittelten Zuckermenge.

Zum Vergleich mit den Resultaten von Ost und Wilkening sei hier eine Tabelle von Schulz über denselben Gegenstand erwähnt. (Tabelle 8, S. 422).

Schulz konnte also höchstens 80 % Zuckerausbeute, bestimmt durch Reduktion, erhalten. Die Zuckerbestimmung durch Ueberführung in das Osazon läßt sich hier nicht benutzen, da die Nebenprodukte der Zellulosenhydrolyse die Osazonbildung hindern sollen.

Uebrigens wurde die Beweisführung von Ost und Wilkening nicht als zwingend angesehen, da diese die Zuckerausbeuten „nur aus dem Reduktionsvermögen berechnet haben". Zur Nachprüfung der Ostschen Resultate hat Schulz einen neuen Versuch nach den Angaben dieses Forschers angestellt, wobei als Ausgangsmaterial Sulfitzellstoff diente; auffallenderweise konnte nur eine Zuckerausbeute von 29,8 % erreicht werden.

Darauf hat Mühlmeister dieses Thema aufgenommen, und er konnte nachweisen, daß die Flechsigschen sowie die Ostschen Resultate richtig sind. Er dehnte seine Versuche über neun ver-

Tabelle 7.

Gelöst			Verdünnt auf			Gekocht		Ausbeute		Bemerkungen
Zellulose in g	H_2SO_4 in ccm	Dauer des Lösens in Stunden	H_2SO_4 in %	Zellulose in %	ob klar	Temperatur in ° C.	Dauer in Stunden	Glukose in %	Säuren in %	
5	50	3	3	0,25	klar	120	1	113,5	5,9	Das Lösen der Zellulose in 72%iger H_2SO_4 wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt.
5	50	3	3	0,25	„	110	2	109,4	4,3	
2	10	1	1,2	0,2	Niederschlag	100	5	73,4	—	
2	10	1	1,2	0,2	„	120	2	90,3	—	
2	10	3	1,2	0,2	klar	120	2	102,4	—	

Tabelle 8.

5 g lufttrockene Baumwolle in 40 g 69%iger H_2SO_4 gelöst, vor der Inversion aufgefüllt auf annähernd 1 Liter, entsprechend 0,5% Baumwolle; 2,76% H_2SO_4.

Eintragsdauer in Stunden	Dauer des Stehenlassens in Stunden	Verdünnung in ccm	Aussehen der verdünnten Lösung	Nochmals Stehenlassen in Stunden	Eventuelle Filtration	Aussehen nach dem Auffüllen auf ca. 1000 ccm	Inversion ca. 104° in Stunden	Ausbeuten	
								Menge des durch Reduktion erhaltenen Kupfers in %	Aus der Reduktion berechnete Dextrosemenge in %
½	1	20	dickgallertig	24	nicht filtrierbar	milchigweiß	5—6	18,9	9,6
½	1	20	„	24	„	„	5—6	34,4	17,3
1	1	21	milchig	12	„	„	5—6	66,1	35,5
1	21	21	durchsichtig	4	abgesaugt	klar	5—6	160,2	80,6
½	19	20	trüb	½	„	„	5—6	—	25 [1])

[1]) Berechnet aus dem Phenylglukosazon, nicht nach der Reduktion.

schiedene Zellulosearten aus. Ein Parallelversuch mit reiner Dextrose wurde ausgeführt, um den Einfluß der Zuckerzerstörung auf die Endergebnisse zu erkennen.

Tabelle 9.

Verzuckerungen mit 70%iger Schwefelsäure.

Ausgangsmaterial	Glukose, bestimmt durch Reduktion in % der Zellulose	Prozente, bezogen auf die durch Reduktion gefundene Glukose		
		Alkoholausbeute	Pentosen	Osazone aus angewandter Glukose
Reine Dextrose (Glukose)	97,3	77,9	(1,5)	56,3
Baumwolle Troisdorf . .	104,8	79,0	—	—
Amerikanische Linters .	95,4	86,5	—	—
Kupferseide	102,7	97,4	—	84,2
Viskoseseide	97,9	83,9	2,8	83,2
Sulfitzellstoff	90,6	83,1	3,3	85,4

Im Einklang mit den Befunden von Ost konnte auch nachgewiesen werden, daß die wasserlöslichen Zelluloseschwefelsäuren und Dextrine glatt und quantitativ verzuckert werden können, während die wasserunlöslichen Amyloide für diese Verzuckerung erst durch Quellung und Lösung in hochprozentiger Schwefelsäure abgebaut werden müssen.

B. Salzsäure.

Ueber die Wirkung von konzentrierter Salzsäure auf die Zellulose ist uns seit langem bekannt, daß rauchende Salzsäure eine starke Faserschwächung hervorruft. Nach Girard[1]) beruht dies auf Bildung von Hydrozellulose. Bei längerer Einwirkung der rauchenden Salzsäure zerfallen die Fasern und gehen in eine breiartige Masse über. Die in dieser Weise erhaltene Lösung soll nach Béchamp[2]) kein Drehungsvermögen haben. Weniger konzentrierte Salzsäure, bis auf 33%, soll bei gewöhnlicher Temperatur nach einer Einwirkungsdauer von 1 Stunde keine Veränderung der Zellulose hervorrufen. Nach 24 Stunden wird die Zellulose von 33%iger Salzsäure in zerreibliche Hydrozellulose übergeführt, während Salzsäure von 35 bis 37% eine gummiartige Masse entstehen läßt (Girard).

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) **24**, 337 (1881).

[2]) Journ. prakt. Chemie **69**, 449 (1857).

Viel eingehender ist die Wirkung von hochprozentiger Salzsäure ganz neuerdings von Willstätter[1]) untersucht worden. Er fand, daß Zellulose in konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,190 bis 1,196 (37,2 bis 38,2 % HCl) sich nicht löst. Wurde dagegen rauchende Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,204 — also mit einem HCl-Gehalt von 40 % — benutzt, so konnten rasch und reichlich Zellulose und ihre nächsten Abbauprodukte in Lösung gebracht werden. Im Anfang ist diese Lösung inaktiv. Nach einiger Zeit, 1 Stunde, wird die Zellulose verändert. Der Abbau konnte bis zur Glukose verfolgt werden. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

1 g Zellulose wurde in 100 ccm rauchender Salzsäure gelöst und der Verlauf der Hydrolyse im Polarimeter messend verfolgt. Die anfangs inaktive Lösung wird nach 1 Stunde aktiv; die Drehung steigt bis zum Drehungsvermögen der Glukose (nach ca. 28 Stunden), aber nicht gleichmäßig. Nach einigen Stunden tritt in dem Ansteigen ein Knick ein, welcher mit größter Wahrscheinlichkeit auf der Bildung von Zwischenprodukten beruht. Wenn die Zellulose-Salzsäurelösung mit Wasser oder Alkohol versetzt wurde, schieden sich wasserunlösliche Dextrine aus.

Willstätter und Zechmeister stellten ihre Versuche in Parallele mit dem oben beschriebenen Befunde der Zelluloseverzuckerung von Ost und Wilkening. Ost[2]) hat aus diesem Grunde eine Berichtigung dieser Angabe gegeben. Er hebt hervor, daß man durch Messung der optischen Drehung keine ganz sicheren Ergebnisse über die Verzuckerung erhalten kann, aber er hält es für möglich, daß Willstätter eine glatte Verzuckerung mit Salzsäure erreicht hat. Für einen bündigen Beweis müssen außer Polarisation und Reduktion auch die Vergärung und Isolierung der Glukose in Substanz ausgeführt werden. Außerdem scheint es ihm nötig, wie dies bei der Schwefelsäure der Fall ist, den Abbau in zwei Operationen, das Lösen mit starker Säure und nachfolgende Verzuckerung mit verdünnter, zu zerlegen.

C. Essigsäure.

Seit langem ist bekannt, daß die Zellulose mit Essigsäure wohlcharakterisierte Verbindungen, Zelluloseazetate, eingeht. Schützen-

[1]) Willstätter und Zechmeister, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2401 (1913).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2995 (1913).

berger[1]) erhielt solche Ester bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Zellulose in der Hitze. Franchimont[2]) hat diese Synthese vervollkommnet, indem er Zusätze von Schwefelsäure und Zinkchlorid, welche vielfach als Katalysatoren angesehen worden sind, benutzte. Dadurch wurde es möglich, eine niedrigere Reaktionstemperatur innezuhalten und die Bildung von Neben- und Zersetzungsprodukten im großen Umfang zu vermeiden. Franchimont hat mehrere Azetylzellulosen isoliert, und es scheint nach den Angaben nicht unwahrscheinlich, daß er sowohl das Oktazetat der Zellobiose als das Pentaazetat der Glukose in Händen gehabt hat. Seitdem ist eine große Anzahl von Verfahren zur Darstellung von Zelluloseazetaten, besonders in letzterer Zeit, ausgearbeitet worden [Croß und Bevan[3]), Lederer, Knoevenagel[4]), Eichengrün u. a.[5])]. Die Zelluloseazetate haben bekanntlich eine große praktische Bedeutung wegen ihrer Elastizität und Festigkeit erhalten (Seide, Films und plastische Massen). Betreffs der Konstitution der Zelluloseazetate hat Ost[6]) nachgewiesen, daß das Triazetat $C_6H_7O_2(OC_2H_3O)_3$ das Endprodukt ist. Die Frage, ob der in diese Verbindung eingehende Zelluloserest aus unveränderter Zellulose oder einem hydrolytischen Abbauprodukt besteht, ist von Ost und Schwalbe eingehend untersucht worden. Um dies zu entscheiden, hat Ost die Azetate, welche er aus Zellulose und Hydrozellulose herstellte, verglichen. Es ergab sich, daß die Produkte in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften ähnlich waren. Die Analyse gab Werte für den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Essigsäure, welche mit denjenigen einer Hydrozellulose $[C_6H_{10}O_5] . H_2O$ übereinstimmten. Ost ist der Ansicht, daß bei direkter Azetylierung der Zellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne Eisessig gleichzeitig ein Hydrolysenvorgang stattfindet. Schwefelsäure und Essigsäure wirken dabei hydrolysierend. Die katalytische Wirkung der Schwefelsäure auf die Azetylierung kann man sich so vorstellen, daß

---

[1]) Schützenberger und Naudin, Compt. rend. **68**, 814 (1869).

[2]) Compt. rend. **92**, 1053 (1881); Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**, 241 (1883); **18**, 472 (1899).

[3]) Cellulose, London 1895, S. 36. Researches on Cellulose I (1895—1900), S. 35. Chemiker-Ztg. **29**, 528 (1905).

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2401 (1908); **23**, 440 (1910).

[5]) Bezüglich näherer Literaturangaben sei auf die ausführliche Darstellung in Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, S. 316 ff., verwiesen.

[6]) Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 993 (1906).

aus Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zunächst Azetylschwefelsäure entsteht[1]):

$$(CH_3CO)_2O + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CO.O.SO_2OH + CH_3CO_2H.$$

Die Azetylschwefelsäure wirkt auf die Zellulose stark azetylierend unter Regenerierung von Schwefelsäure.

Daß die Azetylzellulosen als Hydrozelluloseazetate aufzufassen sind, wurde später von Schwalbe festgestellt. Er konnte durch kalte alkalische Verseifung der Azetate den Zelluloseanteil isolieren und die Kupferzahl bestimmen. Die nicht korrigierten Kupferzahlen der abgespaltenen Zellulose schwankten zwischen 4,3 und 6,6, was eine Steigerung im Vergleich mit den Kupferzahlen der entsprechenden Ausgangsmaterialien ist.

Ueber den weiteren Abbau der Zellulose durch Azetolyse haben Skraup[2]) und seine Schüler eingehende Untersuchungen gemacht. Wenn Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur (70 bis 120° C.) auf Zellulose einwirkt, entsteht das Oktazetat der Zellobiose (Zellose):

$$C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8.$$

Durch Verseifung dieses Azetates kann Zellobiose erhalten werden. Die Zellobiose hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Diese Biose wird durch Hydrolyse in zwei Moleküle d-Glukose gespalten. Sie ist nicht gärungsfähig. Von den Azetaten der Zellobiose gibt es zwei Isomere, deren Eigenschaften von mehreren Forschern studiert worden sind. Außer dem Zellobioseazetat, welches in einer Ausbeute von etwa 20% erhalten wird, entstehen eine Reihe von amorphen Produkten, welche wahrscheinlich azetylierte Zellulosedextrine sind. Eine vollständige Trennung dieser Azetate ist noch nicht gelungen[3]).

Um den Abbau der Zellulose durch Azetolyse zu verfolgen, kann bei den kleineren Molekülkomplexen die hydrolytische Wasseraufnahme durch Elementaranalyse nachgewiesen werden. Nach Ost[4]) und

---

[1]) Vgl. Stillich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1241 (1905). — Thiele Lieb. Ann. **311**, 341 (1900). — Skraup, Monatshefte f. Chemie **19**, 458 (1898).

[2]) Skraup und Hamburger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2413 (1899). — Skraup und König, Ebenda **34**, 1115 (1901).

[3]) Literatur: Maquenne und Goodwin, Bull. Soc. Chim. **31**, 854 (1904). — Skraup und Geinsperger, Monatshefte f. Chemie **26**, 1459 (1905). — v. Hardt-Stremayr, Ebenda **28**, 63 (1907). — Fischer und Zemplén, Lieb. Ann. **365**, 1 (1909); **372**, 254 (1910). — Bertrand und Holderer, Compt. rend. **149**, 1385 (1909); **150**, 230 (1910). — Schliemann, Lieb. Ann. **378**, 379 (1910). Dissertation, Hannover 1910.

[4]) Lieb. Ann. **398**, 313 (1913).

Mühlmeister[1]) ist es aber bei weitem vorteilhafter, die Essigsäuregehalte der Azetate zu bestimmen.

Die Azetolyse der Zellulose geht noch weiter als bis zum Zellobioseazetat. Es ist nämlich neuerdings Ost[2]) gelungen, die Zellulose bis zu den Glukoseazetaten zu azetylieren. Diese Azetate sind im Gegensatz zu den anderen Estern in schwach essigsaurem Wasser löslich, woraus man sie durch Ausschütteln mit Aether gewinnen kann. Wurde die Azetolyse bei Zimmertemperatur (18 bis 20°) vorgenommen, so verläuft der Prozeß sehr glatt und ist ohne größere Mengen von Nebenprodukten nach 4 bis 6 Monaten beendet. Ost konnte z. B. aus 10 g Zellulose + 50 ccm Essigsäureanhydrid + 50 ccm Eisessig + 4 g H_2SO_4 nach 6 Monaten eine Ausbeute von 37,2% Zellobioseazetat und 54,9% ätherlöslichen Sirupen erhalten, welche aus Penta- bzw. Tetra- und Triazetaten der Glukose bestanden. Durch Nachazetylierung konnten diese Azetate größtenteils in reines α-Pentaazetat übergeführt werden.

Die große Ausbeute von Glukoseazetaten oder Zellobioseazetaten, welche 90% der Theorie beträgt, bestätigt, daß die Zellulose nur aus Glukoseresten aufgebaut ist (Ost).

2. Wirkung von verdünnten Säuren.

A. Die Hydrozellulosen.

Girard[3]) hat durch Behandlung von Zellulose mit verdünnter oder mäßig konzentrierter Schwefelsäure oder anderen Mineralsäuren im Jahre 1875 ein Produkt hergestellt, welches er mit dem Namen Hydrozellulose bezeichnete. Die Hydrozellulose läßt sich in einer der folgenden Weisen herstellen. Bei Zimmertemperatur wird Zellulose in 55%ige Schwefelsäure eingetaucht. Nach 12 Stunden ist die Zellulose äußerlich betrachtet unverändert, aber nach dem Auswaschen und Trocknen läßt sich das Produkt sehr leicht zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß die Zellulose mit 3%iger Schwefelsäure durchtränkt wird; nach Abpressen und Trocknen an der Luft wird die Zellulose im verschlossenen Gefäß während 8 bis 10 Stunden auf 35 bis 40° C. oder während 3 Stunden (eventuell länger) auf 70° erhitzt und dann ausgewaschen[4]).

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

[3]) Compt. rend. **81**, 1105 (1875). Ann. Chim. Phys. (5) **9**, 116 (1876); **24**, 342 (1881).

[4]) Mehrere andere Verfahren der Darstellung von Hydrozellulosen sind in Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, S. 56 ff., angegeben.

Die Hydrozellulose ist ein weißes Pulver von geringer Hygroskopizität, welches gegen Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähig ist. Reine Hydrozellulose kann nach Ost eine Temperatur von 125° vertragen. Wird Hydrozellulose bei 100° während 8 Stunden mit Säure behandelt, so entstehen nur kleine Mengen Glukose[1]). Nach Schwalbe soll die Widerstandsfähigkeit der Hydrozellulose beim Kochen mit verdünnten Säuren sogar größer als die der Baumwollzellulose sein. Als Maß dieser Widerstandsfähigkeit wird von Schwalbe die Hydrolysierdifferenz angegeben[2]). Für Baumwollzellulose ist diese Differenz 2,2 und für Hydrozellulose (nach Girard mit 3%iger H_2SO_4) 0,9. Wird die Hydrozellulose bei höheren Temperaturen als 100° der Einwirkung von verdünnten Säuren ausgesetzt, so läßt sie sich erheblich leichter als unveränderte Zellulose in Glukose überführen. So konnte Koerner[3]) z. B. aus einer Hydrozellulose durch 3stündige Behandlung mit 0,5%iger Schwefelsäure bei 153 bis 160,5° eine Zuckermenge entsprechend einer Alkoholausbeute von 17,95% der Zellulose gewinnen, während er aus unveränderter Sulfitzellulose nur 12,83% Alkohol erhalten konnte.

Die Hydrozellulose wird sowohl von Chlorzinkjod als Jodjodkalium blau gefärbt. Die Farbe ist jedoch bei Zusatz von Wasser unbeständig.

Schwalbe hat eine Reihe von Hydrozellulosen auf ihr Reduktionsvermögen von Fehlingscher Lösung geprüft und dabei gefunden, daß sie im Gegensatz zu den sog. Hydratzellulosen[4]) charakteristische Kupferzahlen besitzen[5]), die zwischen 3,9 und 8,8 schwanken.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Hydrozellulosen sind verschiedene Meinungen geäußert worden. Girard[6]) gibt die Formel $(C_6H_{10}O_5)_2 . H_2O$ an. Das Produkt, welches Girard untersuchte, war jedoch, wie Ost[7]) nachgewiesen hat, nicht genügend entwässert. Elementaranalysen von wasserfreien Produkten, die bei 120° getrocknet waren, gaben Werte, welche mit der Formel $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$ zu stimmen schienen. Büttner und Neumann[8]) haben ihre Substanzen bei

---

[1]) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1433 (1901).
[2]) Vgl. S. 412.
[3]) Dissertation, Dresden 1907. Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2357 (1908).
[4]) Vgl. weiter unten.
[5]) Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 2170 (1907).
[6]) Ann. Chim. Phys. (5) **24**, 350 (1881).
[7]) Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 994 (1906).
[8]) Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2609 (1908); **22**, 585 (1909).

100° getrocknet und geben Formeln $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$ bis $(C_6H_{10}O_5)_2H_2O$ an. Stern[1]) und Stein[2]) haben in der Zusammensetzung der Zellulose und der Hydrozellulose keinen Unterschied gefunden. Ost[3]) hat dieses Thema nochmals behandelt, und aus seinen gründlichen Untersuchungen ergibt sich, daß die Elementaranalyse keinen Unterschied in der Zusammensetzung der Zellulose und der Hydrozellulose aufweisen kann. Es ist jedoch ziemlich klar, wie auch von Ost hervorgehoben worden ist, daß die Hydrozellulosen Zwischenprodukte des Abbaues der Zellulose sind. Dies geht aus mehreren ihrer Eigenschaften hervor. Die geringeren Viskositäten der Lösungen von Hydrozellulosen in Kupferoxydammoniak usw. gegenüber denjenigen der entsprechenden Lösungen von Zellulose scheinen auf einen kleineren Molekülkomplex bei den Hydrozellulosen zu deuten. Der beste Beweis dürfte wohl indessen das Reduktionsvermögen sein.

Daß die bei der Hydrolyse eingetretene Wasseraufnahme durch Elementaranalyse der Hydrozellulose nicht nachgewiesen werden kann, deutet darauf, daß die Spaltungsprodukte sehr große Moleküle haben. Nach Ost dürfte es sich um Substanzen handeln, welche etwa noch mehr als 20 Glukosereste enthalten.

Aus den verschiedenen chemischen Eigenschaften der Hydrozellulosen und der Hydratzellulosen — z. B. den ersten Abbauprodukten der Zellulose bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure — muß man nach Schwalbe[4]) folgern, daß diese Produkte verschiedene Richtungen des Abbaues vertreten.

Während wir bei der Einwirkung von konzentrierten Säuren mehrere Zwischenprodukte des Zelluloseabbaues kennen gelernt haben, bemerken wir bei der Hydrolyse der Zellulose mit verdünnten Säuren, daß es bis jetzt nur gelungen ist, auf dem Wege bis zur Glukose die als Hydrozellulose bezeichnete Substanz zu finden.

Daß die Hydrozellulose einen einheitlichen Körper darstellt, ist nicht bewiesen und wird von mehreren Autoren bezweifelt. Die Beziehungen zwischen den Zellulosedextrinen oder anderen Zelluloseabkömmlingen und den Hydrozellulosen sind noch vollkommen unaufgeklärt.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. **85**, 336 (1904).
[2]) Dissertation, Dresden 1911.
[3]) Lieb. Ann. **398**, 313 (1913).
[4]) Die Chemie der Zellulose, S. 231.

B. Verzuckerung der Zellulose mit verdünnten Säuren.

Die ersten und umfangreichsten Untersuchungen über die Verzuckerung der Zellulose mit verdünnten Säuren sind von Simonsen[1]) ausgeführt worden. Bei diesen Versuchen wurde der Einfluß der Temperatur, des Druckes, der Zeit, der Säuremenge und der Säurekonzentration auf die Zucker- bzw. Alkoholausbeute bei der Verzuckerung von Sulfitzellstoff untersucht. Eine Zusammenstellung der hauptsächlichen Versuchsergebnisse sei hier erwähnt.

Die Temperatur wurde indirekt durch Messung des Dampfdruckes bestimmt. Von dem Druck an sich ist die Zuckerausbeute unabhängig. Die Zuckerbestimmungen erfolgten durch Reduktion von Fehlingscher Lösung; die Alkoholausbeuten waren mit den Zuckermengen annähernd übereinstimmend. (Siehe Tabellen 10, 11 und 12.)

Tabelle 10.

Einfluß des Druckes und der Säurekonzentration.

40 g Zellulose + 1080 ccm verdünnter Schwefelsäure. Zeit: 4 Stunden.

Druck Atm.	Säurekonzentration = 0,15 %, Zuckerausbeute in % der Zellulose	Säurekonzentration = 0,30 %, Zuckerausbeute in % der Zellulose	Säurekonzentration = 0,45 %, Zuckerausbeute in % der Zellulose	Säurekonzentration = 0,6 %, Zuckerausbeute in % der Zellulose
1,3	—	2,5	2,7	3,1
2,1	—	6,6	8,6	10,6
2,7	—	9,3	11,3	12,6
4,0	—	16,4	—	20,3
6,0	21,5	28,0	30,7	43,9
8,0	30,5	38,4	45.0	33.3
9,0	—	43,1	—	—
10,0	35,0	36,6	30,0	18,0
12,0	38,4	—	—	—
14,0	20,0	—	—	—

Aus diesen und anderen Ergebnissen schließt Simonsen, daß die günstigsten Bedingungen für eine größtmögliche Verzuckerung der Zellulose mit verdünnter Schwefelsäure eintreten, wenn man auf 1 Teil Zellulose 6 Teile 0,5 %iger Schwefelsäure bei einem Druck von 10 Atmosphären während 90 Minuten einwirken läßt. Dabei sollen etwa 41 % der Zellulose in reduzierende Zuckerarten übergeführt werden.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 195 ff. (1898).

Tabelle 11.

Einfluß der Säuremenge.

40 g Zellulose + 4,8 g Schwefelsäure in folgenden Wassermengen gelöst. Zeit: 2 Stunden bei 8 Atm. Druck.

Wassermenge in g	Säurekonzentration in %	Zuckerausbeute in % der Zellulose
250	1,5	18,4
500	0,75	35,0
1080	0,44	45,4
1500	0,23	32,5

Tabelle 12.

Einfluß der Zeit.

40 g Zellulose + 250 ccm 0,5%iger Schwefelsäure. Druck: 10 Atm.

Zeit in Minuten	Zuckerausbeute in % der Zellulose
15	20,1
37	37,3
45	38,2
60	39,0
75	40,0
90	42,7
120	35—40,9

Eine Nachprüfung der Resultate von Simonsen stammt von Koerner[1]), wobei die Angaben von Simonsen bestätigt wurden. Koerner konnte außerdem, wie bereits erwähnt wurde, zeigen, daß die Hydrozellulose eine größere Ausbeute an Zucker lieferte als unveränderte Zellulose. Durch Zusatz von 2%igem Wasserstoffsuperoxyd konnte die Alkoholausbeute erhöht werden (von 12,38% bis 14,64%), während andere Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat, Kaliumpersulfat und Ozon, schädlich waren.

Es sei in diesem Zusammenhang hervorgehoben, daß die Zuckerausbeuten bei Versuchen mit verdünnten Säuren im wesentlichen von zwei Umständen abhängen: die Geschwindigkeit der Zuckerbildung

[1]) Dissertation, Dresden 1907. Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2353 (1908). Vgl. auch Reiferscheidt, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 47 (1905).

aus der Zellulose und die Geschwindigkeit der Zuckerzerstörung. Es ist also von großem Wert, die Zerfallgeschwindigkeit der Glukose zu kennen. Solche Versuche sind von Neuman[1]) und Ost[2]) und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden.

Eine Tabelle von Neuman folgt hierbei:

Tabelle 13.

1 g Glukose + 25 ccm Schwefelsäure verschiedener Konzentration eine halbe Stunde bei nachstehenden Temperaturen erhitzt.

% H_2SO_4	% unzersetzter Glukose bei t =			
	150°	160°	175°	185°
0,1	100	94,4	94,2	88,8
0,5	96,1	92,7	91,6	50,0
1,0	94,4	83,3	86,6	33,3
1,5	88,8	80,5	55,5	31,1
2,0	87,7	75,0	37,2	5,5
2,5	86,6	72,2	33,3	5,0
3,0	83,3	71,0	25,0	2,7
5,0	80,5	38,8	5,5	0,0

Ost und Brodtkorb haben eine große Menge Versuche angestellt, und aus ihren Tabellen sind die in Tabelle 14, S. 433 enthaltenen Zahlen entnommen und zusammengestellt.

Ost und Wilkening (a. a. O.) haben einige Versuche Simonsens wiederholt, sind aber bald zu der Ansicht gekommen, daß eine befriedigende Verzuckerung der Zellulose mit verdünnten Säuren unmöglich ist. Der Rückstand der Zellulose von vorgehender Behandlung wurde mit frischer Säure (1%iger Schwefelsäure) 6mal 2 Stunden lang bei 150° zusammengebracht. In dieser Weise konnten 44,3% der Zellulose in Zucker umgewandelt werden. Der Rückstand nach der letzten Behandlung reagierte mit verdünnter Säure nur träge.

3. Hydrolytischer Abbau der Zellulose durch andere Reagenzien.

A. Die Hydratzellulosen.

Mit diesem Namen sind solche Zellulosen bezeichnet worden, welche nach Croß und Bevan[3]) außer dem hygroskopisch gebun-

[1]) Dissertation, Dresden 1910, S. 31.

[2]) Ost und Wilkening, Chemiker-Ztg. **34**, 461 (1910). — Ost und Brodtkorb, Ebenda **35**, 1125 (1911).

[3]) Cellulose, London 1895, S. 23.

Tabelle 14.

5 g Glukose in 100 ccm 2%iger H_2SO_4 gelöst und bei verschiedenen Temperaturen behandelt.

Temp. in ° C.	Dauer des Erhitzens in Stunden	Glukose gefunden durch Drehung in %	Glukose gefunden durch Reduktion in %	Anmerkungen
100	0	101,1	98,8	Die Differenz zwischen den Werten für die Drehung und die Reduktion läßt sich vermutlich durch die Annahme von einer Reversion der Glukose zu Isomaltose erklären.
100	2	100,2	97,5	
100	4	99,5	96,0	
100	8	98,1	95,5	
100	16	95,0	92,2	
100	24	93,1	90,6	
120	1,5	94,4	93,9	Die durch Drehung und Reduktion bestimmte Glukosemenge ist fast quantitativ vergärbar, also ohne unvergärbare Reversionsprodukte (Isomaltose).
120	3,0	91,0	91,4	
120	6,0	—	(82,8)	
120	8,0	71,7	71,8	
145	1,0	—	(82,6)	
145	1,5	67,5	67,5	
145	3,0	62,7	—	
145	5,0	35,1	35,0	
145	5,0	28,6	28,9	
145	7,0	25,3	—	

denen Wasser noch Wasser, welches fester gebunden sein soll, enthalten. Die Hydratzellulosen entstehen bei der Behandlung von Baumwollzellulose mit konzentrierten Alkalien und Säuren in der Kälte. Als typische Hydratzellulosen sind die aus Viskoselösungen regenerierte bzw. die merzerisierte Zellulose anzusehen [1]).

Von den Hydrozellulosen unterscheiden sich die Hydratzellulosen dadurch, daß sie einerseits eine Kupferzahl haben, welche von derjenigen der entsprechenden Zellulose nicht verschieden ist, anderseits, daß die Hydrolysierzahl und die Hydrolysiergeschwindigkeit (Hydrolysierdifferenz) größer als die der Hydrozellulose und der Zellulose ist. Außerdem wäre das ungleiche Verhalten gegen Jodjodkaliumlösung und die verschiedene mechanische Festigkeit zu erwähnen [2]).

Die Zusammensetzung der Hydratzellulosen ist umstritten. Croß und Bevan [3]) haben für merzerisierte Zellulose die Formel

$$2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$$

[1]) Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, S. 160 ff.

[2]) Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 2166 (1907).

[3]) Cellulose, S. 23, 29. Researches on cellulose, London 1901, S. 27.

aufgestellt, während sie der aus Viskoselösung erhaltenen die Zusammensetzung $4C_6H_{10}O_5 + H_2O$ zuschreiben. Ost und Westhoff[1]) haben dagegen gefunden, daß merzerisierte und aus jungen Viskoselösungen abgeschiedene Zellulosen mehr hygroskopisches Wasser enthalten als Zellulose, daß sie aber bei 120 bis 125° C. getrocknet die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ ebenso wie die Zellulose zeigen. Dies gilt auch für aus alter Viskose regenerierte Zellulose, wie später Ost, Westhoff und Geßner[2]) nachgewiesen haben. Sie ziehen aus ihren Versuchen den Schluß, daß der Name Hydratzellulose keine Berechtigung hat. Indessen scheint es offenbar, daß bei längerer Einwirkung von Alkali auf die Zellulose eine Molekülverkleinerung eintritt, indem die daraus hergestellten Xanthogenatlösungen eine geringere Viskosität aufweisen (Croß und Bevan, Ost). Diese Abbaureaktion geht vielleicht in einer ganz anderen Richtung als über die bekannten Produkte der Hydrolyse mit Säuren.

B. Die Hydralzellulose.

Bumcke und Wolffenstein[3]) haben durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in Konzentrationen zwischen 4 und 60% auf Zellulose ein Produkt erhalten, welches sie mit dem Namen Hydralzellulose bezeichneten. Die Hydralzellulose ist eine weiße, pulverförmige Masse, welche von Jodjodkalium nicht blau gefärbt wird und welche Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduziert. Das Produkt wird von Bumcke und Wolffenstein nicht als eine Oxyzellulose angesehen. Sie sind vielmehr der Ansicht, daß das Wasserstoffsuperoxyd hauptsächlich als hydrolysierendes Mittel wirkt, indem nach der Gleichung $H_2O_2 \rightarrow O + H_2O$ Wasser in statu nascendi entsteht. Als Stütze dafür heben sie die Hardensche Beobachtung hervor, daß Formaldehyd nur in alkalischer Lösung, nicht aber in sauerer oder neutraler von H_2O_2 oxydiert wird. Die Zusammensetzung der Hydralzellulose soll nach Bumcke und Wolffenstein den Formeln $3C_6H_{10}O_5 + H_2O$ — $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ entsprechen.

Gegen die Auffassung, daß es sich hier um ein hydrolytisches Abbauprodukt handelt, hat Tollens[4]) hervorgehoben, daß die Ana-

[1]) Chemiker-Ztg. **33**, 197 (1909).
[2]) Lieb. Ann. **382**, 340 (1911).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2493 (1899); **34**, 2415 (1901).
[4]) Ebenda **34**, 1439 (1901).

lysen von Bumcke und Wolffenstein eine Stütze für den Unterschied zwischen Oxyzellulose und Hydralzellulose nicht geben. Auch das Reduktionsvermögen, die Löslichkeit in Alkalien, das Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure hat sie mit den Oxyzellulosen gemeinsam. Daß die Hydralzellulose als nichts anderes als eine Oxyzellulose aufzufassen ist, wurde seitdem von Ost und in letzterer Zeit auch durch Untersuchungen von Bay[1]) vollauf bestätigt. Es wäre also richtig, die Bezeichnung Hydralzellulose zu streichen, da sie nur verwirrend wirken kann.

C. Die Azidzellulose.

Bumcke und Wolffenstein[2]) haben angegeben, daß durch Kochen der Hydralzellulose mit Alkali (Natronlauge) diese in Zellulose und „Azidzellulose" gespalten wird, und zwar erhielten sie zwei Drittel Zellulose und ein Drittel Azidzellulose. Die Azidzellulose soll in kalter Natronlauge löslich sein und aus dieser Lösung durch Säuren ausgeschieden werden können. Wird die Azidzellulose getrocknet, so soll sie sich in eine harte und spröde Masse umwandeln, wobei ihre Löslichkeit in Natronlauge verloren geht. Die Azidzellulose reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Erst nach weiterem Abbau mit konzentrierter Salzsäure erhält man eine reduzierende Lösung.

Die von Bumcke und Wolffenstein gemachte Angabe, daß Azidzellulose Karboxylgruppen enthält, ist von Haeußermann[3]) bestritten worden, welcher seine Azidzellulose durch Verseifung eines Zellulosenitrats erhalten hat. Die Azidzellulose soll auch durch direkte Einwirkung von 30%iger Natronlauge auf Zellulose in der Hitze entstehen. Ferner sollen die aus Lösungen von Kupferoxydammoniak regenerierten Zellulosen mit der Azidzellulose identisch sein. Die Autoren haben aber vollgültige Beweise dafür nicht erbringen können.

Aus neuen Untersuchungen von Bay[4]) scheint hervorzugehen, daß die Azidzellulose kein einheitlicher Körper ist; das Produkt ist vielmehr als ein Gemisch von Hydrat- und Oxyzellulose zu betrachten.

4. Die Hydrolyse der Zellulose durch Fermente.

Schon frühzeitig hatte man bemerkt, daß sich Zellulose unter Einwirkung von Bakterien auflöst [Mitscherlich, Wurtz[5])].

[1]) Dissertation, Gießen 1913.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2493 (1899).
[3]) Zeitschr. f. Schieß- und Sprengwesen **1**, 39, 305 (1906).
[4]) A. a. O.
[5]) Czapek, Biochemie der Pflanzen, Jena 1905, S. 290.

Tappeiner[1]) beobachtete, daß die bei dieser Auflösung entstehenden Gase aus Kohlensäure und Methan oder Kohlensäure und Wasserstoff bestanden. Hoppe-Seyler[2]) untersuchte diesen Lösungsprozeß näher. Er benutzte bei seinen Versuchen Flußschlamm und war der Ansicht, daß die „Zellulosegärung" nur bei Gegenwart von Bakterien (etwa von dem Typus des Amylobakter) in dem Schlamm eintritt, wobei Kohlensäure und Methan entstehen. Es handelte sich hier vielleicht um einen Abbau nach folgendem Schema:

$$\underset{\text{Zellulose}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 3\,CO_2 + 3\,CH_4.$$

Dieses Thema ist später von mehreren Forschern bearbeitet worden (Omeliansky[3]), v. Stenson[4]), Scheunert[5]) u. a.), aber in keinem Fall konnte bewiesen werden, daß der Zellulosegärung ein rein hydrolytischer Abbau der Zellulose vorangehen muß.

Erst in letzter Zeit ist es Pringsheim[6]) gelungen, dieses Problem aufzuklären. Seine Bestrebungen hatten das Ziel, den hydrolytischen Abbau der Zellulose von dem der Vergärung zu trennen, was bisher noch nicht gelungen war. Folgende Gruppen von Zellulosezersetzern wurden auf ihre hydrolysierende Wirkung untersucht: Methan-, Wasserstoff-, thermophile und denitrifizierende Zellulosebakterien. Um die enzymatischen Prozesse — die Hydrolyse und die Gärung — zu trennen, wurden verschiedene Antiseptika zu der Gärflüssigkeit gesetzt. In einigen Fällen erwiesen sich Toluol und Chloroform bis zu einer gewissen Zeit wirksam. Bei der energischen thermophilen Zellulosegärung waren diese Antiseptika ohne Wirkung. Etwas besser wirkte Thymol, während so starke Bakteriengifte wie Guajakol, o-Kresol und Phenol von unzuverlässiger Wirksamkeit waren. Es gelang jedoch schließlich, durch Anwendung einer Lösung von Jodoform in Azeton (1 g in 50 ccm zu 2 l Gärflüssigkeit) die Zellulosegärung aufzuheben, so daß die hydrolytische Wirkung der Bakterien beobachtet werden konnte.

Der Versuch, die Zellulase zu filtrieren, gelang nicht. Pringsheim ist der Ansicht, daß die Zellulase wahrscheinlich ein Endo-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 275 (1881); **15**, 999 (1882).
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 200, 401 (1886).
[3]) Compt. rend. **121**, 653 (1895); **125**, 970, 1131 (1897).
[4]) Zentralbl. f. Bakt. (II) **11**, 689 (1904).
[5]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 9 (1908).
[6]) Ebenda **78**, 266 (1912).

enzym ist, welches nur durch eine von der vorhandenen Zellulose ausgeübte Reizwirkung ausgeschieden wird.

Durch Eindampfen der Hydrolysenflüssigkeit im Vakuum auf ein geringes Volumen und nach Entfernung der Salze konnte Glukose als Phenylglukosazon nachgewiesen werden. Zellobiose war auch anwesend und ließ sich durch ihr Osazon identifizieren. Das Disaccharid erwies sich außerdem mit Hefe nicht vergärbar, konnte aber mit Emulsin hydrolysiert werden.

Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Wirkung der Zellulase und Zellobiase wurden ebenfalls Untersuchungen angestellt. Bezüglich der Zellulase zeigte es sich, daß dieses Ferment zwischen sehr weiten Temperaturgrenzen seine Wirkung ausübt, nämlich zwischen 20° und 70°. Außerhalb dieses Temperaturgebiets war keine Wirkung der Zellulase zu bemerken. Die Zellulosegärung hat ihre Optimumtemperatur bei etwa 55°. Bei einer Temperatur von 20° hört die Gärung auf, aber die Zellulasewirkung geht weiter, was durch die Anhäufung von Hydrolysenprodukten erkannt werden kann. Aus diesem Grunde war es möglich, durch Temperaturänderungen die Enzymwirkungen zu „fraktionieren".

Die Zellulase- und die Zellobiasewirkungen konnten auch durch den Temperatureinfluß getrennt werden. Pringsheim beobachtete nämlich, daß die Tätigkeit der Zellobiase bei 67° aufgehoben wird, aber nicht die der Zellulase. Bei dieser Temperatur ließ sich also direkt die Zellobiose rein erhalten.

Ueber die Hydrolyse der Zellulose durch Fermente äußert sich Pringsheim folgendermaßen: „Der Vorzug der von mir gewählten Methode, um die Zwischenprodukte des Zelluloseabbaues zu fassen, besteht in der sicher erlaubten Annahme, daß die Hydrolyse des Polysaccharids durch die milde Wirkung der Antiseptika nicht aus ihrer natürlichen Richtung herausgedrängt worden ist. Diese Voraussetzung war bei der unter starker Temperaturerhöhung vor sich gehenden Esterifizierung der Zellulose mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure nicht ohne weiteres zu machen. Deshalb kann man erst jetzt die Zellobiose als natürliches Abbauprodukt der Zellulose ansehen und ihr im Zelluloseabbau die Stelle anweisen, welche die Maltose im Abbau der Stärke verdient."

II.
Die Hydrolyse des Holzes.

Wie in der Einleitung bereits hervorgehoben wurde, ist die Hydrolyse der Zellulose mit der des Holzes innig verknüpft. Die Braconnotschen Versuche hatten schon seinerzeit großes Aufsehen erregt, in erster Linie deshalb, weil man hoffte, durch dieses Verfahren einen Weg zur Alkoholgewinnung aus Holz gefunden zu haben. Seitdem sind auch eine Reihe von Arbeiten über die Holzverzuckerung mit konzentrierten sowie verdünnten Säuren ausgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind hauptsächlich sozusagen empirischer Art. Erst in der letzten Zeit, seitdem wir durch die Untersuchungen Klasons und anderer Forscher einen Einblick in die Konstitution des Holzes gewonnen haben, können wir auf Grund der Kenntnis des Verzuckerungsgrades der Zellulose bzw. der Menge anderer zuckerliefernden Substanzen des Holzes die Grenze der Ausbeute an Zucker und an daraus gewinnbarem Alkohol voraussehen.

In dem folgenden sind die Angaben über die Zusammensetzung des Holzes bzw. über die von mehreren Forschern ausgeführten Untersuchungen der Holzverzuckerung im allgemeinen nur auf die Nadelhölzer, vorzugsweise Fichtenholz, beschränkt. Wie leicht einzusehen ist, kommt dies daher, daß fast alle Bestrebungen darauf ausgegangen sind, die billigsten Ausgangsmaterialien anzuwenden, und dazu gehören vor allem Sägespäne aus Fichten- und Kiefernholz.

1. Die Zusammensetzung des Holzes.

Ueber die Gehalte verschiedener Holzarten hat H. Müller[1]) eine große Menge Versuche angestellt. Aus den Resultaten dieser Studien seien hier die folgenden erwähnt:

Tabelle 15.

Holzarten	%				
	Wasser	Wasserextrakt	Harz	Zellulose	Inkrustierende Substanzen
Birken	12,48	2,65	1,14	55,52	28,21
Buchen	12,57	2,41	0,41	45,47	39,14
Eichen	13,12	12,20	0,91	39,47	34,30
Kiefern	12,87	4,05	1,63	53,27	28,18
Tannen	13,87	1.26	0,97	56,99	26,91

[1]) Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, S. 440.

Diese Zahlen sind nicht einwandfrei. Wir kennen z. B. trotz umfangreicher Untersuchungen keine vollständig exakte Methode, den Zellulosegehalt zu bestimmen. Dies geht deutlich aus den Arbeiten von Renker[1]) über die Zelluloseausbeuten aus Holz hervor, welche er bei Anwendung von verschiedenen Analysenmethoden erhalten hat. Einige seiner Zahlen sind in Tabelle 16 wiedergegeben.

Tabelle 16.

Verfahren	Zellulose in %
Chlorgas nach Croß und Bevan	60,55
Konzentriertes Chlorwasser	57,1
Bromwasser nach H. Müller	57,95
Bromwasser, modifiziert nach Klason	51,85
Salpetersäure und Kaliumchlorat nach Schulze-Henneberg	58,1
Salpetersäure nach Croß und Bevan	53,6
Salzsäure und Kaliumchlorat nach Hoffmeister	57,15
Salpetrige Säure	55,80
Salpeter-Schwefelsäure nach Lifschütz	43,35
Kaliumpermanganat und Salzsäure	43,0
Natriumhypochlorit	50,5
Phenol	51,9

Für die Verwendbarkeit des Holzes als Ausgangsmaterial zur Zucker- bzw. Alkoholerzeugung ist dessen Gehalt an Zellulose und an anderen Kohlenhydraten maßgebend. Die Anwesenheit von anderen Kohlenhydraten als Zellulose im Holze ist durch mehrere Untersuchungen bewiesen.

Das Lignin kommt im Holze in beträchtlichen Mengen vor. Es ist noch nicht festgestellt, ob dieser Körper eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge von verschiedenen Stoffen ist. Mehrere Umstände sprechen dafür, daß das Lignin einen aromatischen Ursprung hat, und zwar hat Klason angenommen, daß es sich hier um ein Kondensationsprodukt von Koniferyl- und Oxykoniferylalkohol handelt[2]). Die Richtigkeit dieser Hypothese ist von einigen Autoren bezweifelt worden[3]). Alles, was wir von dem Lignin kennen, scheint jedoch die Annahme zu stützen, daß dieser Körper von aromatischem Ursprung

[1]) Die Bestimmungsmethoden der Zellulose, Berlin 1910.

[2]) Arkiv f. Kemi, Mineralogi o. Geologi **3**, Nr. 5, 6 (1908). Vgl. dazu Grafe, Sitzungsber. der Wiener Akad. d. Wissensch. **113**, 253 (1904).

[3]) Siehe Croß und Bevan, Researches on Cellulose III, S. 107.

ist; jedenfalls dürfte es als ausgeschlossen gelten, daß das Lignin, wie früher mehrfach angenommen wurde, aus Kohlenhydraten, d. h. zuckerliefernden Substanzen, aufgebaut ist.

Wir haben also in dem Holze hauptsächlich mit den drei Bestandteilen: Zellulose, Lignin und Kohlenhydrate zu tun.

Für das Fichtenholz hat Klason folgende Zusammensetzung gefunden:

Tabelle 17.

Bestandteile	%
Zellulose	53
Andere Kohlenhydrate	14
Lignin	29
Harz, Fett und Asche	3,3
Proteine	0,7

Die Kohlenhydrate konnte Klason durch mehrmaliges Kochen mit Wasser aus dem Holz extrahieren. Dieses „Holzgummi" hatte folgende Zusammensetzung:

Tabelle 18.

Bestandteile	%
Xylose	25
Mannose	6
Galaktose	Spur
Unbestimmte Zucker	69

Klason nimmt auf Grund der optischen Drehung der Lösung an, daß der unbestimmte Zucker wahrscheinlich aus Glukose bestand. Tollens und Lindsey[1]) hatten im Jahre 1891 gefunden, daß die Zuckerarten der Sulfitablauge aus größeren Mengen Pentosen (Xylose) nebst Mannose und Galaktose bestehen. Das Vorkommen von Glukose konnte nicht nachgewiesen werden. Die Autoren waren aber der Meinung, daß auch Glukose anwesend sein dürfte. Der Zucker der Sulfitablauge ist später von Krause[2]) untersucht worden. Dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

[1]) Lieb. Ann. **267**, 341 (1891).

[2]) Chemische Industrie **29**, 217 (1906).

Tabelle 19.

Zuckerarten	%
Gesamtzucker	1,47—1,48
Pentosen (Xylose) . . .	0,41—0,47
Mannose	0,48
Fruktose	0,25—0,28
Galaktose	0,01
Glukose	Spur

Der Verfasser hat ganz neuerdings eine Untersuchung über die Zuckerarten in der Sulfitablauge ausgeführt und aus der Kenntnis der angewandten Menge Kochlauge und Holz den Gehalt des Holzes an Kohlenhydraten bzw. deren Zusammensetzung annäherungsweise bestimmt[1]). Die Hauptergebnisse seien hier erwähnt:

Tabelle 20.

Zuckerarten	% von dem Gesamtzucker		% von der Ablauge	
	I	II	I	II
Xylose	30,0	30,8	0,69	0,71
Mannose	41,7	45,2	0,96	1,04
Galaktose	2,6	2,6	0,06	0,06
Fruktose	3,0	2,6	0,07	0,06
Unbestimmt	22,7	18,8	0,52	0,43
Summe	100,0	100,0	2,30	2,30

Mit einer praktischen Zelluloseausbeute von 50 % des Holzes erhält man eine Flüssigkeitsmenge von 4,5 cbm pro Tonne absolut trockenen Holzes. Mit einer Zuckermenge von 2,30 % in der Ablauge ergeben sich 103,5 kg Zucker pro Tonne absolut trockenen Holzes, d. h. 10,35 % des Holzgewichtes. Beachtet man, daß während des Kochens ein Teil der Zuckermenge zersetzt wird, so wird der von Klason gemachte Befund, daß die Kohlenhydratmenge 10 bis 14 % des Holzgewichtes ausmacht, hierdurch bestätigt.

Wenn die obenerwähnten Zahlen für die Menge der verschiedenen Zuckerarten in der Sulfitablauge auf Holz umgerechnet werden, erhält man folgende Gehalte:

[1]) Biochem. Zeitschrift **70**, 416 (1915).

Tabelle 21.

Zuckerarten	% des Holzgewichtes	
	I	II
Xylose	3,11	3,19
Mannose	4.32	4,68
Galaktose	0,27	0.27
Fruktose	0,31	0,27
Unbestimmte	2,35	1,95

Glukose konnte nicht nachgewiesen werden. Da die Zellulose bei der Hydrolyse nur Glukose liefert, so scheint daraus hervorzugehen, daß in diesem Falle die Zellulose während der Sulfitkochung nicht angegriffen wurde.

Ueber die Frage, in welcher Form die Kohlenhydrate im Holze vorhanden sind, wurden mehrere Ansichten geäußert. Erdmann[1]) glaubte, daß das Fichtenholz als „Glykolignose" bei der Hydrolyse mit Salzsäure nach folgender Gleichung in Glukose und „Lignose" gespalten wird:

$$\underset{\text{Glykolignose}}{C_{30}H_{46}O_{21}} + 2H_{20} \rightarrow \underset{\text{Glukose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lignose}}{C_{18}H_{26}O_{11}}$$

Diese Anschauung hat nur historisches Interesse. Die am nächsten liegende Hypothese ist, daß die Kohlenhydrate mit dem Lignin in Form von Glukosiden gebunden sind. Klason hat seinerzeit an diese Anschauung angeknüpft. Der später von Klason gemachte Befund, daß die Zuckerarten mit kochendem Wasser extrahiert werden können, spricht nach ihm aber gegen eine chemische Bindung; er vertritt vielmehr die Anschauung, daß die Kohlenhydrate mit dem Lignin wahrscheinlich nicht verbunden sind. Gegen diese Behauptung kann man jedoch einwenden, daß kochendes Wasser wohl eine nicht ganz unbeträchtliche hydrolytische Wirkung auszuüben vermag. Schwalbe[2]) hat die Ansicht ausgesprochen, daß die einfachste Vorstellung die ist, „daß Zucker, die im Saftstrom in das junge Zellulosegerüst einwandern, sich zu Polyosen anhydrisieren, daß diese Anhydride von Zuckern schwer löslich und fein genug verteilt sind, um sich dem Aufschluß durch Wasser entgegensetzen zu können".

[1]) Lieb. Ann. **138**, 1 (1866).
[2]) Die Chemie der Zellulose, S. 444.

2. Untersuchungen über den Grad der Verzuckerung des Holzes.

A. Verzuckerung mit konzentrierten Säuren.

Braconnot[1]) hatte schon im Anschluß an seine Versuche über die Verzuckerung der Zellulose auch das Verhalten des Holzes gegen konzentrierte Schwefelsäure untersucht und dabei reichliche Mengen von Zucker erhalten. Tribouillet[2]) und Arnould[3]) verwendeten auf 100 Teile Sägespäne 110 Teile konzentrierte Schwefelsäure. Nach Einwirkung der Säure während längerer Zeit wurde mit Wasser verdünnt, die Lösung erhitzt und der gebildete Zucker nach Neutralisation vergoren. Gemäß den Angaben von Arnould war es bei gewissen Hölzern möglich, 80 bis 90 % des Holzes in lösliche Produkte zu verwandeln. Béchamp[4]) untersuchte die Zwischenprodukte näher, welche bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Holz entstehen. Er fand dabei unter den säurelöslichen Bestandteilen die beiden Produkte: das „ligneux soluble", welches vielleicht mit Flechsigs Amyloid identisch ist, und das „dextrine de ligneux". Classen[5]) gibt an, daß durch starkes Pressen eines Gemisches von 1 Teil Holzspänen mit $^3/_4$ Teilen Schwefelsäure von 57° Bé., wobei die Masse sich von selbst erhitzt, und nach Behandlung der zerkleinerten Masse mit heißem Wasser bis zu 60 % des Holzgewichtes an Zucker gewonnen werden können.

Wenn 78- bis 93%ige Schwefelsäure bei 10 bis 40° C. auf Holz einwirkt, so soll nach den Angaben von Ekström[6]) ein Abbauzwischenprodukt entstehen, welches von ihm mit dem Namen „Azidzellulose" bezeichnet worden ist und das beim Verdünnen mit Wasser ausgeschieden werden soll. Die Azidzellulose wurde als ein einheitlicher Stoff mit Säurecharakter, aber ohne Aldehydeigenschaften angesehen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bei Atmosphärendruck wird nur wenig Zucker erhalten, unter Druck soll aber eine vollständige Zuckerbildung der Azidzellulose erreicht werden. In dieser Weise soll es nach Ekström möglich sein, 50 bis 75 % Zucker aus Holz zu gewinnen. Wird die Azidzellulose mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ ihres Gewichtes

[1]) A. a. O.
[2]) Dingl. polyt. Journ. **136**, 387 (1854).
[3]) Ebenda **134**, 219 (1852).
[4]) Compt. rend. **42**, 1216 (1856).
[5]) D.R.P. 118868.
[6]) D.R.P. 193112, 207354 (1906).

an 70- bis 77%iger Schwefelsäure während 1 Stunde bei 80° zusammengeknetet, so soll nach Ekström Zellobiose entstehen. Durch Verdünnung mit Wasser und halb- bis ganzstündiges Kochen geht die Zellobiose in Glukose über. — Eine eingehende Nachprüfung dieser Versuche unter Benutzung von Baumwollzellulose ist von Schulz[1]) ausgeführt worden. Bezüglich des Säurecharakters der Azidzellulose konnten dabei durch einen Vergleich mit Flechsigs Amyloid und löslicher Guignet-Zellulose keine ausgesprochenen Säureeigenschaften nachgewiesen werden. Da die Kupferzahl der Azidzellulose etwa 11 betrug, so konnte auch die Abwesenheit von Aldehydeigenschaften nicht bestätigt werden. Bei der Herstellung von Zellobiose nach den Angaben von Ekström trat in allen Fällen Schwarzfärbung der Masse ein.

Wird feingepulvertes Holz mit 70%iger Schwefelsäure behandelt, so sollen nach Klason[2]) die Zellulose und die Kohlenhydrate in Lösung gehen, nicht aber das Lignin.

Voerkelius[3]) brachte Holz mit 70%iger Schwefelsäure zusammen, wobei 67% Zucker, welcher zu 70% vergärbar war, erhalten wurde. Die Alkoholausbeute betrug 24,8 g aus 100 g trockenem Holz. Der Rückstand aus 100 g Holz war etwa 30 g. Aus diesen Resultaten wurde geschlossen, daß die Gesamtmenge der Zellulose des Holzes (53%) verzuckert worden ist. Die Zuckerarten des Holzes werden auch bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Es sei bemerkt, daß bei diesen Versuchen auf 1 Teil Holz 7 Teile 70%ige Schwefelsäure benutzt wurden.

Das letztere Verfahren gibt freilich die größte Ausbeute an Zucker, auf welche man überhaupt rechnen kann. Es ist aber bei weitem keine ökonomische Lösung des Problems der Holzverzuckerung. Schon der Wert der verbrauchten Schwefelsäure ist mehr als doppelt so groß wie der Wert des erzeugten Sprits.

Um den Grad der Holzverzuckerung bei erheblich kleineren Mengen Schwefelsäure zu untersuchen, hat der Verfasser eine Reihe von Versuchen gemacht[4]). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker 1908, S. 53.

[3]) Wochenblatt f. Papierfabrikation **42**, 852 (1911).

[4]) Journ. prakt. Chemie (2) **91**, 358 (1915).

Tabelle 22.

Bei allen Versuchen: Auf 100 g absolut trockenes Holz 100 g 70%ige Schwefelsäure.

Einwirkungsdauer in Stunden	Temperatur in °C.	Zuckermenge in % des absolut trockenen Holzes	Menge Alkohol (Liter pro Tonne absolut trockenen Holzes)
24	18	23,5	80
48	18	54,8	158
3	40	29,1	120
5	40	34,9	125
3	50	26,6	105
6	50	23,9	102
2	75	16,0	—
4	75	14,0	—

Wie man aus obigen Zahlen ersehen kann, sind die Zucker- bzw. die Alkoholausbeuten erheblich kleiner als die Ausbeuten, welche Voerkelius mit größeren Mengen Schwefelsäure erhalten konnte. Durch den Minderverbrauch von Schwefelsäure ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aber verbessert worden. Jedoch scheint eine ökonomische Lösung des Holzverzuckerungsproblems dadurch noch nicht erreicht, um so weniger als eine Wiedergewinnung der Säure ganz ausgeschlossen ist.

B. Verzuckerung mit verdünnten Säuren.

Die ersten Versuche der Holzverzuckerung mit verdünnten Säuren rühren von Melsens[1]) her, welcher mit 3- bis 5%iger Schwefelsäure im Autoklaven arbeitete und dabei Temperaturen bis 180° benutzte. Payen[2]) wollte durch Behandlung des Holzes mit 10%iger Salzsäure neben Papierstoff vergärbaren Zucker erhalten. Bachet und Machard[3]) und Thorn[4]) verwendeten ebenfalls verdünnte Salzsäure; der letztere erhielt Zuckerausbeuten zwischen 18 und 25%. In größerem Maßstab wurden ähnliche Versuche im Jahre 1872 von Zetterlund[5]) ausgeführt; aus seinen Angaben kann man

[1]) Génie industriel **1855**, S. 106. Dingl. polyt. Journ. **138**, 426 (1856).
[2]) Dingl. polyt. Journal **185**, 308 (1867).
[3]) Ebenda **150**, 394 (1859).
[4]) Ebenda **210**, 37 (1873).
[5]) Jahrb. d. chem. Technologie 1872.

berechnen, daß bei den Versuchen eine 0,7%ige Salzsäure angewendet wurde, deren Menge das Fünffache des Holzgewichtes betrug. Bei einer Versuchszeit von 8 Stunden und einem Ueberdruck von etwa 0,1 Atmosphäre werden etwa 19% des Holzgewichtes an vergärbarem Zucker erhalten.

Die Verzuckerung des Holzes ist eingehender von Simonsen[1]) sowohl im Laboratorium wie im großen untersucht worden. Es wurde dabei der Einfluß der Säurestärke (Schwefelsäure), des Druckes (Temperatur) und der Zeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in nachstehenden Tabellen zusammengefaßt:

Tabelle 23.

Einfluß der Säurestärke.

100 g Sägespäne + 500 ccm Schwefelsäure.

Zeit: 1 Stunde bei 10 Atm.

Säurestärke in %	Ausbeute von den Sägespänen in %
0,30	18,4
0,58	19,6
0,75	19,2
1,00	19,6
1,50	5,0

Tabelle 24.

Einfluß des Druckes (der Temperatur).

100 g Sägespäne + 500 ccm 0,5%ige Schwefelsäure.

Zeit: 1 Stunde.

Druck in Atm.	Ausbeute von den Sägespänen in %
8	18,2
9	19,6
10	19,6
11	19,2
12	15,2

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 195 ff. (1898).

Tabelle 25.

Einfluß der Zeit.

100 g Sägespäne + 500 ccm 0,5%ige Schwefelsäure bei 9 Atm. Druck.

Zeit in Stunden	Ausbeute von den Sägespänen in %
1/8	22,2
1/4	22,5
1/2	20,8
1	19.6
1 1/2	16,6
2	16,1

Aus seinen Versuchen schließt Simonsen, daß die besten Bedingungen für die Holzverzuckerung die folgenden sind: Säurestärke = 0,5 %, Druck = 9 Atmosphären, Verhältnis Holz : Flüssigkeit = 1 : 5, Zeit = 1/4 Stunde. Bei der Benutzung von Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure wurden die Zuckerausbeuten etwas geringer. Es wurde auch versucht, kleinere Mengen Salzsäure zu benutzen, und es ergab sich, daß man ein Verhältnis Holz : Flüssigkeit = 1 : 2,5 in Anwendung bringen kann, ohne daß die Zuckerausbeute wesentlich erniedrigt wird.

Da die Zuckerausbeuten aus Holz im Vergleich mit denjenigen aus Zellulose sich zueinander annähernd wie die Zellulosegehalte der Ausgangsmaterialien verhielten, hält es Simonsen für wahrscheinlich, daß die Zellulose die zuckerliefernde Substanz ist.

Wurde das Residuum der Sägespäne aufs neue mit Säure behandelt, so konnten davon im günstigsten Falle noch 13 % in Zucker übergeführt werden. Daraus schloß Simonsen, daß eine Weiterbehandlung des Rückstandes sich nicht lohnen dürfte.

Gärungsversuche wurden auch ausgeführt, und dabei wurde eine Ausbeute von 6,5 l Alkohol aus 100 kg Holz erhalten.

Bei den im großen angestellten Versuchen waren die Alkoholausbeuten kleiner als die im Laboratorium gefundenen. Z. B. war die Ausbeute bei einer Versuchsreihe 5 bis 6 % des Holzgewichtes (100 kg Ausgangsmaterial), bei einer anderen 4,5 % und bei einer dritten Reihe mit 1000 kg Ausgangsmaterial nur 2 bis 3 %. Die schlechten Ausbeuten waren der Grund, daß die Versuchsanlage nach einiger Zeit stillgelegt werden mußte.

Classen[1]) hat sich mehrere Verfahren der Holzverzuckerung patentieren lassen, bei welchen schweflige Säure und Schwefelsäure allein oder in Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Chlorwasser, Chlorgas und freier Sauerstoff, auf Holz einwirken. Gentzen und Roth[2]) wollten durch Oxydation mit Ozon eine Erhöhung der Zuckerausbeute erzielen, indem die Ligninsubstanzen zu gärfähigen Produkten oxydiert werden sollten, während die für die Gärung schädlichen Substanzen durch die Oxydation ausgeschieden wurden. Arbeitet man mit 3- bis 4%iger Schwefelsäure oder Salzsäure bei einem Druck bis zu 20 Atmosphären während 10 bis 30 Minuten, so sollen aus 100 kg Kiefernholz 34 kg und aus Fichtenholz 40 kg vergärbare Zuckerarten gewonnen werden. Reiferscheidt[3]) hat eine Nachprüfung der Versuche von Simonsen und Classen vorgenommen. Er konnte dabei in Uebereinstimmung mit den Angaben von Simonsen aus 100 g Holz etwa 6 g Alkohol erhalten. Betreffs der Verfahren von Classen findet er, daß eine etwa 9%ige Schwefligsäurelösung bei einer Temperatur von etwa 140 bis 150° während 1 Stunde die günstigsten Ausbeuten liefert. Körner[4]) griff auch auf die Versuche von Simonsen zurück und erhielt Ausbeuten, welche wieder mit Simonsens Angaben übereinstimmten. Anläßlich der Classenschen Versuche wurde der Einfluß der schwefligen Säure untersucht. Gegenüber der Behauptung, daß die schweflige Säure auf die Holzverzuckerung günstig wirkte, erwies es sich, daß sowohl bei einer Vorbehandlung des Holzes vor der Inversion mit SO_2 als bei direkter Wirkung der SO_2-Lösung eher eine Verminderung der Zuckerausbeute eintrat. Ferner wurde der Einfluß von Oxydationsmitteln untersucht. Kaliumbichromat, Kaliumpersulfat und Ozon wirkten auf die Zuckerausbeute herabsetzend. Dagegen war es mit Wasserstoffsuperoxyd möglich, beträchtlich erhöhte Ausbeuten zu erreichen. Durch Einwirkung von 2%igem Wasserstoffsuperoxyd konnten 9,05 bis 10,76% des Holzgewichtes in Zucker übergeführt werden, während ohne Zusatz nur 6,02% Zucker entstanden.

Die Holzverzuckerung mit verschiedenen Reagenzien ist auch von Neuman[5]) studiert worden. Mit 0,5%iger Schwefelsäure wurden dabei die höchsten Alkoholausbeuten erhalten. Die Versuchs-

[1]) D.R.P. 118540, 118542—118544.
[2]) D.R.P. 147844 (1901).
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 47 (1905).
[4]) Dissertation, Dresden 1907. Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2353 (1908).
[5]) Dissertation, Dresden 1910.

temperatur betrug 175° und die Einwirkungszeit eine halbe Stunde. Das Verhältnis zwischen Holz und Säuremenge war etwa wie 1 : 20. Die Zuckerausbeute belief sich dabei auf 16,6% und die Alkoholausbeute auf 7% des Holzgewichtes. Wurde der Rückstand der Sägespäne nach der Säurebehandlung mehrmals mit frischer Säure behandelt, so war es möglich, aus 100 g trockener Sägespäne etwa 44 g Zucker bzw. 16,6 g Alkohol zu erzeugen.

Voerkelius[1]) hat Sägemehl mit 0,2- bis 2%iger Schwefelsäure bei 120 bis 180° behandelt und gibt an, daß eine ziemlich gleichmäßige Zuckerausbeute von etwa 25% dabei entsteht. Zumischung von SO_2 oder Vorbehandlung des Holzes mit Chlorgas hatten keine nennenswerte Einwirkung auf die Ausbeute. Der Zucker wurde durch Reduktion bestimmt. Bei Vergärung der Zuckerlösung wurden 8,6 g reiner Alkohol aus 100 g Holz erhalten.

Mit 0,5 bis 3% HCl, bezogen auf das Gewicht des Holzes, hat Cohoe[2]) bei einer Temperatur von 125 bis 150° C. Versuche über die Verzuckerung von Sägemehl angestellt und dabei die von Simonsen vorgeschriebene Wassermenge benutzt. Die Zuckerausbeuten waren sehr groß: 25 bis 29% durch Reduktion bestimmt. Wie bereits vorher angegeben worden ist, konnte auch nachgewiesen werden, daß der Rückstand, mit Salzsäure aufs neue hydrolysiert, weitere, jedoch immer geringere Zuckermengen gibt. Mit SO_2 wurden geringere Zuckerausbeuten erhalten. Bei Versuchen im großen wurden ferner folgende Erfahrungen gesammelt: Grobe Sägespäne geben höhere Ausbeuten als feine; es ist zweckmäßig, die Sägespäne vor der Behandlung mit Säure auf die Reaktionstemperatur zu erhitzen.

In den Vereinigten Staaten und Kanada sind seit mehreren Jahren ernste Anstrengungen gemacht worden, um der Holzverzuckerung im großen eine technisch-ökonomische Lösung zu geben. Ruttan[3]) hat über ein Verfahren von Bramens und Plummer berichtet. Er gibt an, daß es gelungen ist, 90 l 94%igen Alkohol aus 1 t Sägespäne zu gewinnen. Ewen und Tomlinsen[4]) haben Verfahren sowohl mit verdünnter Schwefelsäure als mit schwefliger Säure ausgearbeitet, wobei die Ausbeuten sehr gut sein sollen.

Eine Versuchsanlage, welche nach einem modifizierten Verfahren von Classen arbeiten soll, ist errichtet worden. — Ueber die An-

[1]) A. a. O.
[2]) Journ. Soc. Chem. **31**, 513 (1912).
[3]) Chemiker-Ztg. **23**, 609 (1909). Chemiker-Ztg. Rep. **24**, 59 (1910).
[4]) Chemiker-Ztg. Rep. **23**, 659 (1909).

Tabelle 26.

Konzentration der Säure in %	Verhältnis Säure zu Holz	Zeit in Stunden	Erhaltene Zuckermenge (durch Reduktion bestimmt) in % vom Trockengewicht des Holzes	Menge Alkohol (Liter pro Tonne trockenen Holzes)
0,4	4,8	1/3	15,0	75
0,7	„	„	15,9	78
1,0	„	„	18,0	82
1,5	„	„	16,5	78
0,4	„	1/2	18,4	84
0,7	„	„	20,7	83
1,0	„	„	18,0	75
0,25	„	3/4	18,5	75
0,5	„	„	18,0	70
0,4	3,3	1/3	17,7	80
0,7	„	„	16,1	72
1,0	„	„	15,5	67
0,5	„	1/2	18,0	74
0,7	„	„	20,8	87
1,0	„	„	20,8	67
0,7	1,9	„	18,6	45
1,0	„	„	18,8	54
1,0	„	1	18,7	60
1,0	1,3	1/2	8,8	38

lage und den Betrieb einer Fabrik in Georgetown, welche Fichtenholzabfälle zu Sprit verarbeitet, hat v. Demuth [1]) Aufschluß gegeben. In kugelförmigen Digestoren aus Stahl, welche innen mit säurefesten Fassonziegeln ausgekleidet sind, werden die Sägespäne mit verdünnter Säure erhitzt. Die Holzmasse wird ausgelaugt, die Zuckerlösung neutralisiert und mit Hefe vergoren, welche in einer Maische aus Malz gezüchtet ist. Bei geeigneter Arbeitsweise soll es möglich sein, aus 1 t Holz 64 l reinen Alkohol zu gewinnen. Der Rohspiritus enthält 0,5 % Fuselöl, geringe Spuren von Methylalkohol und kein Azeton.

Da die Wirtschaftlichkeit der Holzverzuckerung mit verdünnten Säuren in hohem Grade von der Konzentration der erhaltenen Zuckerlösung abhängig ist, hat der Verfasser eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen das Verhältnis zwischen Säuremenge und Holz auf einen verhältnismäßig kleinen Wert erniedrigt wurde [2]). Bei Vorversuchen hatte es sich erwiesen, daß man am günstigsten bei einer

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 786 (1913).

[2]) Hägglund, Journ. prakt. Chemie (2) **91**, 358 (1915).

Temperatur von etwa 175° arbeitet. Die in der Tabelle 26 angegebenen Versuche sind mit Schwefelsäure ausgeführt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Herabsetzung der Säuremenge bis auf das Verhältnis 1 : 3 keine Erniedrigung der Alkoholausbeute hervorruft. Es ist nicht zu empfehlen, noch kleinere Flüssigkeitsmengen zu benutzen, da hierdurch eine starke Herabsetzung der erhaltenen Spritmenge verursacht wird. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, beträgt die Höchstausbeute aus 1 t absolut trockenem Holz 87 l reinen Alkohol. — Wurde das Holz mit 0,9%iger SO_2-Lösung bei 135 und 145° während verschieden langer Zeiten behandelt, so wurden die Alkoholausbeuten kleiner.

C. Verzuckerung mit Kalziumbisulfitlösungen.

Wie der Verfasser[1]) nachgewiesen hat, wird unter normalen Verhältnissen die Zellulose des Holzes durch Kochen mit Kalziumbisulfitlösung — Sulfitlauge —, wie es in der Sulfitzellstofffabrikation geschieht, nicht merkbar angegriffen. Nur die anderen Kohlenhydrate, seien sie in dem Holze als Glukoside gebunden oder als Polysaccharide vorhanden, werden bei dieser Behandlung in Lösung gebracht. Da die Zucker der Sulfitablauge in letzter Zeit lohnend auf Sprit verarbeitet worden sind, so sei hier eine kurze Darstellung der Bedingungen für eine möglichst vollständige Inversion der Holzzuckerarten gegeben.

Bei der Einwirkung der Kalziumbisulfitlösung geht das Lignin unter Bildung von lignosulfosauren Ca-Salzen in Lösung. Parallel mit diesem Lösungsvorgang steigt der Zuckergehalt in der Flüssigkeit. Die Inversionsgeschwindigkeit beruht nur auf dem Gehalt der Sulfitlösung an freien Wasserstoffionen. Da die Konzentration der H-Ionen offenbar mit wachsendem Gehalt der Sulfitlösung an „freier“ schwefliger Säure steigt, war zu erwarten, daß die Inversionsgeschwindigkeit größer wurde, je mehr freies SO_2 vorhanden war. Dies geht aus der Tabelle 27 hervor, welche eine Zusammenstellung von mehreren unter vergleichbaren Umständen ausgeführten Untersuchungen des Zuckergehaltes der Sulfitablauge liefert.

Die Zuckerbildung ist natürlich auch sehr wesentlich von der Temperatursteigerung abhängig. Die Spritmenge, welche pro Tonne Holz zu gewinnen wäre, wenn die Ablauge vollständig von dem Zellstoffbrei abgetrennt werden könnte, beträgt unter den günstigsten

[1]) Biochem. Zeitschr. **70**, 416 (1915).

Tabelle 27.

Zeit in Std.	Temperatur in °C.	Geb. SO_2 = 1,15 % Freie „ = 2,40 „		Geb. SO_2 = 1,15 % Freie „ = 2,60 „		Geb. SO_2 = 1,15 % Freie „ = 2,80 „		Geb. SO_2 = 1,15 % Freie „ = 3,00 „	
		Totale Zuckermenge in %	Gärbare Zuckermenge in %	Totale Zuckermenge in %	Gärbare Zuckermenge in %	Totale Zuckermenge in %	Gärbare Zuckermenge in %	Totale Zuckermenge in %	Gärbare Zuckermenge in %
6	107	0,32	0,00	0,34	0,00	0,34	0.00	0,38	0,04
8	112	0,52	0,05	0,53	0,07	0,58	0,15	0,68	0,22
10	120	0,72	0,15	0,80	0,18	0,90	0,40	1,17	0,60
12	126	1,00	0,35	1,16	0,45	1,48	0,68	1,93	1,15
14	132	1,34	0,74	1,72	1,02	2,16	1,34	2,60	2,00
16	135	1,72	1,15	2,22	1,55	2,70	1,83	2,88	1,92
18	135	2,18	1,55	2,60	1,80	2,86	1,95	2.60	1,56
20	136	2,35	1,75	2,58	1,72	2,65	1,63	—	—
22	137	2,35	1,75	—	—	—	—	—	—
24	137	2,28	1,70	—	—	—	—	—	—

Verhältnissen etwa 40 l. Da indessen etwa die halbe Menge der Ablauge in dem Zellstoff zurückgehalten wird, kann man in der Praxis höchstens mit 20 l Sprit pro Tonne trockenen Holzes rechnen [1]).

D. Andere Verfahren der Holzverzuckerung.

Hierher gehören die Verfahren, bei welchen gasförmige Stoffe zur Wirkung auf das Holz gelangen. Classen hat eine Methode der Holzverzuckerung mit Schwefelsäureanhydriddämpfen patentieren lassen [2]). Neuman [3]) hat versucht, das Holz mit gasförmiger Salzsäure zu verzuckern. Er ging dabei von der Annahme aus, daß durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff Hydrozellulose nach Girard entsteht, welche, wie oben erwähnt wurde, bei Erhitzung unter Druck sich leichter als unveränderte Zellulose verzuckern läßt. Bei genügend langer Einwirkung von HCl-Dämpfen konnten durch zweimalige Behandlung 33 % Gesamtausbeute an Zucker erhalten werden. Wird

[1]) Ueber die Alkoholgewinnung aus Sulfitablauge sei auf folgende Literatur verwiesen: Segerfelt, Tekn. Tidskrift, Afd. Kemi etc. **1910**, Heft 7. — Ekström, Svensk Kemisk Tidskrift **1909**, Nr. 7. — Schwalbe, Wochenblatt f. Papierfabrikation **41**, 2357 (1910). — Kiby, Chemiker-Ztg. **34**, 1077 (1910); **39**, 212 ff. (1915). — Hägglund, Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol. Sammlung Vieweg. Braunschweig 1915. — Oeman, Tekn. Tidskrift, Afd. Kemi etc. **1915**, Heft 2.

[2]) D.R.P. 121 869, 123 911 (1900).

[3]) A. a. O.

bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffdämpfe eine höhere Temperatur benutzt, so genügt bereits eine ganz kurze Behandlungszeit, um dieselbe Zuckerausbeute oder sogar bessere als bei gewöhnlicher Temperatur zu erzielen. Mit gasförmiger schwefliger Säure war es möglich, bei der ersten Behandlung eine Zuckerausbeute von 18,8 % des Ausgangsmaterials, bei zweimaliger Inversion sogar 25,3 % zu erhalten. Der Vergärungsgrad war jedoch schlechter als bei den Versuchen mit verdünnter Schwefelsäure.

Der Verfasser [1]) hat auch einige orientierende Versuche mit gasförmiger Salzsäure ausgeführt. Mit 40 bis 50 g konzentrierter Salzsäure auf 100 g Holz und einer Einwirkungszeit von einer halben Stunde bei etwa 100° konnten nach halbstündiger Erhitzung mit Wasser auf 120° 69—70 l Alkohol pro Tonne trockenes Holz gewonnen werden.

3. Zusammenfassung.

Fassen wir kurz die Hauptergebnisse der Hydrolyse des Holzes zusammen, so ergibt sich folgendes:

1. Durch Behandlung von Holz mit der siebenfachen Menge Schwefelsäure von 70 % bei gewöhnlicher Temperatur ist es möglich, die Zellulose und die Kohlenhydrate vollständig in Lösung zu bringen. Nach Verdünnung mit Wasser auf eine geeignete Konzentration der Säure und Erhitzung der Lösung kann eine annähernd quantitative Verzuckerung des Holzes erreicht werden. Mit kleineren Schwefelsäuremengen wird die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt. Wenn man, um dies zu vermeiden, höhere Temperatur benutzt, wird die Zuckerausbeute beeinträchtigt. Die Unkosten der großen Mengen Schwefelsäure machen dieses Verfahren unwirtschaftlich.

2. Die Hydrolyse des Holzes mit verdünnten Säuren liefert bei der erstmaligen Behandlung unter günstigen Verhältnissen etwa 20 % Zuckerausbeute oder vergoren etwa 8,5 l reinen Alkohol pro 100 kg trockenes Holz. Die Oekonomie der Holzverzuckerung mit verdünnten Säuren beruht auf dem Preise der Sägespäne u. dgl. Ueberall, wo die Ausgangsmaterialien in hinreichend großen Mengen und zu billigem Preis erhalten werden können, scheint es möglich, Alkohol aus Holz mit ökonomischem Vorteil herzustellen.

3. Bei der Verzuckerung mit Kalziumbisulfitlösungen, wie es bei der Sulfitzellstofffabrikation geschieht, gehen im wesentlichen nur die

[1]) Journ. prakt. Chemie (2) **91**, 358 (1915).

Kohlenhydrate des Holzes in Lösung. Sprit aus Sulfitablauge herzustellen bietet zurzeit die billigste Methode der Alkoholerzeugung, wenigstens wenn die Anlage nicht zu klein ist.

4. Die Verzuckerung des Holzes mit gasförmigen Stoffen, wie HCl, SO_2 usw., läßt nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen an Wirtschaftlichkeit sehr viel zu wünschen übrig.

Literaturverzeichnis.

Arnould, Dingl. polyt. Journal **134**, 219 (1852).
Bachet und Machard, Dingl. polyt. Journal **150**, 394 (1859).
Bay, Dissertation, Gießen 1913.
Béchamp, Journ. f. prakt. Chemie **69**, 449 (1857).
Derselbe, Compt. rend. **42**, 1216 (1856).
Bertrand und Holderer, Compt. rend. **149**, 1385 (1909).
Blondeau de Carolles, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 427 (1842).
Derselbe, Lieb. Ann. **52**, 412 (1844).
Braconnot, Ann. Chim. Phys. **12**, 172 (1819).
Derselbe, Ann. Chim. Phys. **25**, 81 (1827).
Bumcke und Wolffenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2493 (1899).
Dieselben, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2415 (1901).
Büttner und Neumann, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2609 (1908).
Dieselben, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 585 (1909).
Classen, D.R.P. 118540, 118542—118544, 118868, 121869, 123911.
Cohoe, Journ. Soc. Chem. **31**, 513 (1912).
Croß und Bevan, Cellulose. London 1895.
Dieselben, Researches on Cellulose, I (1895—1900), II (1900—1905), III (1905 bis 1910).
Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905.
v. Demuth, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 786 (1913).
Ekström, D.R.P. 193112, 207354 (1906).
Derselbe, Svensk Kemisk Tidskrift **1909**, Nr. 7.
Erdmann, Lieb. Ann. **138**, 1 (1866).
Euler und Melander, Ueber Zelloseschwefelsäure. Vortrag in Kemiska Sällskapet in Stockholm 1910 von Herrn Melander.
Ewen und Tomlinsen, Chemiker-Ztg. Rep. **23**, 659 (1909).
Fehling, Lieb. Ann. **53**, 135 (1845).
Ferwer, Dingl. polyt. Journal **159**, 218 (1861).
Fischer und Zemplén, Lieb. Ann. **365**, 1 (1909).
Dieselben, Lieb. Ann. **372**, 254 (1910).
Flechsig, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 524 (1882).
Franchimont, Compt. rend. **92**, 1053 (1881).
Derselbe, Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**, 241 (1883).
Derselbe, Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 472 (1899).
Gentzen und Roth, D.R.P. 147844 (1901).
Girard, Compt. rend. **81**, 1105 (1875).

Derselbe, Ann. Chim. Phys. (5) **9**, 116 (1876).
Derselbe, Ann. Chim. Phys. (5) **24**, 337 (1881).
Grafe, Sitzungsber. der Wiener Akad. d. Wissenschaften **113**, 253 (1904).
Guignet, Compt. rend. **108**, 1258 (1889).
Hägglund, Biochem. Zeitschr. **70**, 416 (1915).
Derselbe, Journ. prakt. Chemie (2) **91**, 358 (1915).
Derselbe, Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol. Sammlung Vieweg. Braunschweig 1915.
Hardt-Stremayr, Monatshefte f. Chemie **28**, 63 (1907).
Häußermann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengwesen **1**, 39, 305 (1906).
Hönig und Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 709 (1885).
Dieselben, Monatshefte f. Chemie **7**, 455 (1886).
Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 200, 401 (1886).
v. Itenson, Zentralblatt f. Bakt. (II) **11**, 689 (1904).
Kiby, Chemiker-Ztg. **34**, 1077 (1910).
Derselbe, Chemiker-Ztg. **39**, 212 ff. (1915).
Klason, Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologie **3**, Nr. 5 u. 6 (1908).
Derselbe, Ber. Hauptversammlung d. Vereins d. Zellstoff- u. Papierchemiker 1908, S. 53.
Knoevenagel, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2401 (1908).
Derselbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 440 (1910).
Körner, Zur Frage der Bildung von Alkohol aus Zellulose und zellulosehaltigen Stoffen. Dissertation, Dresden 1907.
Derselbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2353 (1908).
Krause, Chemische Industrie **29**, 217 (1906).
Maquenne und Goodwin, Bull. Soc. Chim. **31**, 854 (1904).
Marchand, Journ. f. prakt. Chemie **35**, 200 (1845).
Melsens, Génie industriel **1855**, S. 106.
Derselbe, Dingl. polyt. Journal **138**, 426 (1856).
Mühlmeister, Beiträge zur Hydrolyse und Sulfolyse der Zellulose. Dissertation, Hannover 1913.
Neuman, Kritische Studien über Hydrolyse der Zellulose und des Holzes. Dissertation, Dresden 1910.
Oeman, Tekn. Tidskrift Afd. Kemi etc. **1915**, Heft 2.
Omeliansky, Compt. rend. **121**, 653 (1895).
Derselbe, Compt. rend. **125**, 970, 1131 (1897).
Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 993 (1906).
Derselbe, Lieb. Ann. **398**, 313 (1913).
Derselbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2995 (1913).
Ost und Brodtkorb, Chemiker Ztg. **35**, 1125 (1911).
Ost und Westhoff, Chemiker-Ztg. **33**, 197 (1909).
Ost, Westhoff und Geßner, Lieb. Ann. **382**, 340 (1911).
Ost und Wilkening, Chemiker-Ztg. **34**, 461 (1910).
Payen, Dingl. polyt. Journal **185**, 308 (1867).
Poumarède und Figuier, Compt. rend. **33**, 918 (1846).
Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **78**, 266 (1912).
Reiferscheidt, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 47 (1905).
Renker, Die Bestimmungsmethoden der Zellulose. Berlin 1910.

Ruttan, Chemiker-Ztg. **23**, 609 (1909).
Derselbe, Chemiker-Ztg. Rep. **24**, 59 (1910).
Scheunert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 9 (1908).
Schliemann, Zellobiose und die Azetolyse der Zellulose. Lieb. Ann. **378**, 366. Dissertation, Hannover 1910.
Schulz, Zur Kenntnis der Zellulosearten. Berlin 1911.
Schützenberger und Nandin, Compt. rend. **68**, 814 (1869).
Schwalbe, Die Chemie der Zellulose. Berlin 1911.
Derselbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1341 (1907).
Derselbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 993 (1906).
Derselbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 2170 (1907).
Derselbe, Wochenblatt f. Papierfabrikation **41**, 2357 (1910).
Schwalbe und Schulz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 916 (1910).
Segerfelt, Tekn. Tidskrift Afd. Kemi etc. **1910**, Heft 7.
Simonsen, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 195, 962, 1007 (1898).
Skraup, Monatshefte f. Chemie **19**, 458 (1898).
Skraup und Geinsperger, Monatshefte f. Chemie **26**, 1459 (1905).
Skraup und Hamburger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2413 (1899).
Skraup und König, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1115 (1901).
Stein, Dissertation, Dresden 1911.
Stern, Thesis f. D. Sc. Lond. Univ. 1894.
Derselbe, Journ. Soc. Chem. **67**, 74 (1895).
Derselbe, Journ. Soc. Chem. **85**, 336 (1904).
Stillich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1241 (1905).
Tappeiner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 275 (1881).
Derselbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 999 (1882).
Thiele, Lieb. Ann. **311**, 341 (1900).
Thorn, Dingl. polyt. Journal **210**, 37 (1873).
Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1433 (1901).
Tollens und Lindsey, Lieb. Ann. **267**, 341 (1891).
Tribouillet, Dingl. polyt. Journal **136**, 387 (1854).
Vauquelin, Ann. Chim. Phys. **21**, 44 (1822).
Voerkelius, Wochenblatt f. Papierfabrikation **42**, 852 (1911).
Vogel, Dingl. polyt. Journal **1**, 325 (1820).
Yllner, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 103 (1912).
Zetterlund, Jahrb. d. chem. Technologie 1872.

Die Chemie der Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie[1]).

Von

Prof. Dr. **F. Röhmann** in Breslau.

Mit 7 Textabbildungen.

Erfahrungen, die im Laufe der letzten drei Jahrzehnte auf dem Gebiete der Pathologie gemacht worden sind, haben ein neues Moment in die Ernährungslehre hineingebracht, das sich als überaus anregend für die weitere physiologisch-chemische Forschung und besonders für die Chemie der Getreidearten erweist, soweit sie sich auf die im Getreidekorn enthaltenen Eiweißstoffe und andere stickstoffhaltige Substanzen erstreckt.

Es wird manchem bekannt sein, daß in den Ländern, in denen der Reis als Nahrungsmittel eine ähnliche Rolle spielt, wie bei uns die Kartoffel, eine eigenartige Krankheit endemisch ist, die Beriberi oder Kakke, welche unter zunehmender Abmagerung und Schwäche und charakteristischen nervösen Störungen zum Tode führen kann. Tausende von Menschen gingen jährlich an ihr zugrunde, bis im Jahre 1879 der holländische Arzt van Leent fand, daß die Erkrankungen der malaiischen Matrosen an Beriberi viel geringer wurden, als man ihre Beköstigung mehr nach europäischem Muster einrichtete. Dies gab offenbar die Anregung dafür, daß im Jahre 1884 auf Veranlassung von Tagaki auch in der japanischen Flotte und dann im Landheer die Kost eine Aenderung erfuhr und man von der landesüblichen einseitigen Reiskost zu einer mehr gemischten und nach europäischer Art zubereiteten Nahrung überging, die neben Reis besonders noch Gerste in Form von Brot enthielt. Der Erfolg war, daß, während in den Jahren 1878—84 auf 1000 Mann

[1]) Vortrag, gehalten in der chemischen Sektion der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur zu Breslau am 3. Dezember 1915.

160—370 Kakkekranke kamen und von diesen 3—11 Mann starben, seit 1884 die Kakke mehr und mehr zurückging, und die Zahl der Erkrankungen 1892 auf 1—2 ‰, die der Toten auf 0,04—0,12 ‰ gesunken war.

Dieser praktische Erfolg war erzielt worden, ohne daß man erklären konnte, worauf die schädliche Wirkung des Reises und die günstige sowohl heilende wie vorbeugende Wirkung der gemischten Kost und besonders des Gerstenbrotes beruhe.

Da machte im Jahre 1889 C. Eijkman als Leiter eines Krankenhauses auf Java die Beobachtung, daß Hühner, welche mit Küchenabfällen gefüttert wurden, unter Erscheinungen erkrankten, die ihn auf das lebhafteste an die Beriberi erinnerten. Er ging der Sache nach und fand, daß die Erkrankung — die Polyneuritis gallinarum, wie er sie nannte — stets eintrat, wenn man Hühner eine bestimmte Zeit lang ausschließlich mit Kochreis, dem uns allen bekannten weißglänzenden polierten Reis, fütterte. Das war eine jener fundamentalen Beobachtungen, welche sozusagen Marksteine in der Entwicklung der Wissenschaft bilden.

Eijkman verfolgte seine Beobachtung und fand weiter, daß die Erkrankung ausblieb, wenn die Hühner mit dem ganzen Reiskorn gefüttert wurden. Die Ursache mußte also darauf beruhen, daß beim Schälen des Reises irgendwelche für das Leben der Tiere notwendigen Stoffe verloren gehen. Diese Stoffe mußten in der Reiskleie sich befinden, ein naheliegender Schluß, dessen Richtigkeit dadurch bewiesen wurde, daß Zusatz von Reiskleie zum polierten Reis den Ausbruch der Polyneuritis gallinarum verhinderte und die Polyneuritis, wenn sie eingetreten war, schnell zur Heilung brachte.

Diese experimentellen Erfahrungen wiesen darauf hin, daß auch die Beriberi der Menschen nicht darauf beruhe, daß der Reis, der zum menschlichen Genuß diente, durch irgendwelche Bakterien oder Schimmelpilze, wie man geglaubt hatte, giftig geworden sei, oder daß der dauernde Genuß von Reis irgendwelche krankmachenden bakteriellen Prozesse im Darmkanal erzeuge, sondern daß sie mit dem Schälen des Reises im Zusammenhang stand. Es ließ sich auch nachweisen, daß die Beriberi erst in großem Umfange aufgetreten war, seitdem durch Vervollkommnung der maschinellen Einrichtungen der Reis durch Polieren seiner äußeren Hülle und der anhaftenden Schichten vollkommen beraubt wurde. Gegenden, in denen der Reis nach alter primitiver Weise mit Handmühlen gemahlen wurde, wobei ein Teil der „Aleuron- oder Wabenschicht“ auf dem Korn haften bleibt,

blieben von Beriberi verschont. Und Versuche, die auf Anregung Eijkmans an dem großen Krankenmaterial der Gefängnisse auf Java gemacht wurden, zeigten direkt, daß die Erkrankungen an Beriberi auf dem Genuß von geschältem Reis beruhten; denn bei dem Genuß von halbgeschältem und poliertem Reis, d. h. von Reis, der durch Dämpfen nur von der äußeren Zellulosehülle befreit wurde, trat Beriberi auch in den Gefängnissen nicht auf, während bei Verabreichung von poliertem Reis stets eine bedeutende Zahl der Sträflinge an Beriberi litt.

Ein Seitenstück zur Beriberi bildet die Pellagra. Es ist dies ebenfalls eine ganz charakteristische Erkrankung; sie tritt in Gegenden auf, wo sich eine ärmliche Bevölkerung überwiegend mit Mais ernährt. Während im Vordergrund des Krankheitsbildes bei der Beriberi nervöse Symptome stehen, treten bei der Pellagra Erkrankungen der Haut und Haare besonders in die Erscheinung. Auch bei ihr gehen die Menschen unter Erscheinung der Abmagerung und Schwäche zugrunde. Für den Mais wird neuerdings ebenfalls angegeben, daß es einen wesentlichen Unterschied macht, ob man Maismehl genießt, das auf modernen Mühlen hergestellt und hierbei seiner Kleienbestandteile beraubt wurde, oder ein Mehl, in dem noch die Kleie enthalten ist. Im ersten Falle erkranken die Menschen unter den Erscheinungen des Zeïsmus, d. h. mit einer Stoffwechselstörung, aber ohne die für Pellagra charakteristischen Hautaffektionen, im letzten Falle bleiben sie gesund. Die erwähnten Hauterkrankungen scheinen, wie man aus gewissen interessanten Tierversuchen schließen kann, unter dem Einfluß alkohollöslicher Bestandteile der Maiskleie zu entstehen, die merkwürdigerweise ihre Wirksamkeit unter dem Einfluß der Belichtung erhalten; auch bei den Pellagrösen sind es die dem Licht ausgesetzten Teile der Körperoberfläche, welche die charakteristischen Veränderungen zeigen.

Reis und Mais gehören botanisch zur Familie der Gramineen. Und auch der einseitige andauernde Genuß unserer zur gleichen Familie gehörenden Cerealien kann zu Erkrankungen führen. Wenn heutzutage die Menschen mit Dampfschiffen die Meere durcheilen, so finden sie an Bord alle Bequemlichkeiten des Lebens. Sie können sich hier in einer Weise ernähren, die sich kaum von der am Lande gewohnten unterscheidet. Haben doch wohl die meisten Schiffe Kühlvorrichtungen, zum mindesten Eis in größeren Mengen, wodurch die Nahrungsmittel frisch erhalten werden. Anders war es, als die langsam dahinschleichenden Segelschiffe monatelang unterwegs waren, als zur Konservierung von Fleisch und Fisch nur das Einsalzen oder das

Trocknen an der Luft benutzt wurde und das wesentliche Nahrungsmittel der Schiffszwieback bildete. Da war Skorbut eine häufig eintretende und vom Seefahrer sehr gefürchtete Krankheit. Auch in den europäischen Gefängnissen herrschte häufig Skorbut, ähnlich wie in den javanischen Gefängnissen die Beriberi. Hier wurden gelegentlich auch Beobachtungen gemacht, die fast den Wert eines Experimentes haben und beweisen, daß Menschen an Skorbut erkranken, wenn sie sich überwiegend von Wasser und Brot ernähren.

Sicher beweisend für diese Entstehungsursache des Skorbuts sind aber Versuche, die im Anschluß an die Beobachtungen Eijkmans von Axel Holst und Fröhlich am Meerschweinchen ausgeführt wurden. Die Tiere erkrankten unter den Erscheinungen des Skorbuts, wenn man sie dauernd mit Hafer-, Roggen-, Gersten- oder Weizenkörnern fütterte, und gingen im Verlauf von 25—30 Tagen zugrunde. Aehnlich wie bei der Beriberi die allgemeine Stoffwechselstörung mit einer speziellen Erkrankung des Nervensystems einhergeht und die Pellagra mit einer Erkrankung der Haut und Haare, so finden wir beim Skorbut neben der Stoffwechselstörung als spezielle Systemerkrankung eine Erkrankung des Knochenmarks und der Knochenhaut.

Ohne die letztere beobachtet man die Stoffwechselstörung an sich — einen „Gliadismus“ —, ähnlich wie den Zeïsmus bei Fütterung mit kleiefreiem Maismehl, wenn man Tiere dauernd und ausschließlich mit kleiefreiem Mehl der bei uns zur Nahrung dienenden Cerealien, besonders mit feinem Weizenmehl füttert.

Schon einer der ersten Forscher auf dem Gebiete der Stoffwechsellehre, der französische Physiologe Magendie gibt an, daß ein Hund, der ausschließlich mit Weizenbrot gefüttert wurde, nach 40 Tagen unter starker Abmagerung und Schwäche zugrunde ging, ein Hund, der Schwarzbrot erhielt, sich aber dauernd wohl befand. Mäuse, welche mit Weizen- oder Gerstenmehl gefüttert werden, gehen nach Versuchen aus Prof. Hofmeisters Laboratorium nach 12 bis 27 Tagen zugrunde, bei Fütterung mit Hafermehl nach 33—50 Tagen. Etwas abweichend verhielten sie sich bei Fütterung mit Roggenmehl. Sie blieben gegen 70 Tage dauernd auf ihrem Körpergewicht und nahmen bei Fütterung mit 15% Kleie enthaltendem Kommißbrot an Gewicht zu. Auch Tauben gedeihen bei Fütterung mit frischem Weizenbrot nicht, aber mit dem Brot, das die Kleie enthält.

Die Beobachtungen beweisen also, daß auch in der Kleie unserer

Cerealien Stoffe enthalten sind, die für das Leben unentbehrlich sind, wenn die Tiere einseitig mit Cerealien ernährt werden.

Das scheint auch für den Menschen zu gelten. Wenn man wohl im allgemeinen subjektiven Angaben nicht gerade großen Wert beizulegen pflegt, so kann man Angaben anerkannter Forscher nicht geringschätzen, wenn sie betonen, daß sie sich bei Genuß von kleiehaltigem Brot wohler und leistungsfähiger befinden, als bei überwiegendem, dauerndem Genuß von Weißbrot. Auch darf hier betont werden, daß sich das Kommißbrot, also ein kleiehaltiges Roggenbrot, als Nahrungsmittel unserer Soldaten sowohl in bezug auf Geschmack und Bekömmlichkeit als auch in bezug auf Sättigung bestens bewährt hat. Es liegen aber auch aus jüngster Zeit sehr sorgfältige Versuche des Dänen Hindhede vor, welche zeigen, daß ein Mensch dauernd gesund und zu den höchsten körperlichen Leistungen befähigt bleibt, wenn seine Nahrung aus nichts anderem besteht als aus einem ziemlich dunklen, kleiehaltigen Roggenbrot, Fett, Zucker und reichlichen Mengen von Obst (Backpflaumen, Rhabarber, Erdbeeren), während dies nicht der Fall ist bei entsprechendem Genuß von Weißbrot.

Wir kommen so zu dem Schluß, daß es für die Ernährung von Mensch und Tier einen wesentlichen Unterschied ausmacht, ob die Nahrung alle Bestandteile des Korns der Cerealien enthält oder ob ihr die Bestandteile der Kleie fehlen, vorausgesetzt immer, daß die Nahrung die Eiweißstoffe wesentlich nur in Form von Cerealien enthält. Worauf beruht dies? Das ist eine Frage, deren Beantwortung sich mit chemischen Methoden in Angriff nehmen läßt.

Wenn man einen Blick in das bekannte Königsche Werk über die Nahrungs- und Genußmittel wirft, so findet man viele hundert Analysen von Getreidekörnern, in denen nach bekanntem Schema der Gehalt an Eiweiß (N $\times$ 6,35), Fett (Aetherextrakt), N-freie Extraktivstoffe (wesentliche Kohlenhydrate), Rohfaser (Zellulose, auch Hemizellulosen) und Asche in Prozenten der feuchten und trockenen Substanz angegeben wird. Es existieren auch einige Arbeiten, in welchen in derselben Weise die verschiedenen Sorten von Mehlen analysiert wurden. Die folgende Tabelle I (S. 462) zeigt die Unterschiede für Weizen- und Roggenmehle von verschiedenem Grade des Ausmahlens, d. h. mit zunehmendem Gehalt von Kleie.

Von diesen Zahlen interessieren uns besonders die für die stickstoffhaltigen Substanzen. Sie zeigen, daß der Stickstoffgehalt der Mehle mit steigendem Kleiegehalt wächst. Der Amidstickstoff, d. h. die stickstoffhaltigen Substanzen, die nach dem Ritthausenschen Verfahren

Tabelle I.
Zusammensetzung verschiedener Mehle.

	Ausbeute %	In 100 Teilen Trockensubstanz sind enthalten					
		Eiweiß	Amide	Fett	Kohlehydrate	Rohfaser	Asche
Weizenmehl 0—5	41	8,38— 8,75	3,06 -3,00	0,83—1,15	87,26—86,36	Spuren	0,47—0,55
„ 6—$8^1/_2$	27	9,38—12,56	3,00—2,72	1,17—1,91	85,87—81,52	0,02—0,08	0,56—1,21
„ $8^3/_4$—9	8	14,34—15,02	3,00—2,55	3,51—4,02	75,90—74,20	0,02—1,55	2,23—2,66
Feine Weizenkleie	16	13,50	3,06	4,54	63,64	8,75	6,55
Mittel „	2	13,38	2,72	3,96	63,97	9,08	6,89
Grobe „	2	13,44	3,17	3,46	62,13	9,79	8,01
Roggenmehl extra	5	3,81	1,67	0,45	93,46	0,09	0,12
„ weiß	58	6,13	2,72	1,14	88,80	0,41	0,80
„ schwarz	8	12,87	3,77	2,65	77,23	1,37	2,11
Roggenkleie	27	13,25	4,19	3,72	69,06	4,80	4,98

durch Kupfersulfat und Natronlauge nicht fällbar sind, nehmen bei Weizenmehl mit zunehmendem Kleiegehalt vielleicht ein wenig ab, beim Roggenmehl deutlich zu. Im Verhältnis des Amidstickstoffs zum Proteinstickstoff (s. Tabelle II) ist sowohl bei der Weizenkleie wie bei der Roggenkleie kein Unterschied zu erkennen, der darauf hindeutete, daß die Stoffe, denen die Kleie ihre Wirksamkeit verdankt, im Amidstickstoff zu suchen ist.

Tabelle II.

	Von 100 Teilen Stickstoff sind			
	Protein-N	Amid-N	verdaulich	unverdaulich
Weizenkorn	76,3	23,7	93,3	6,7
Weizenmehl 0, 1, 2	71,4	28,6	96,6	3,3
„ 3, 4, 5	72,6	27,4	97,1	2,9
„ 6, 7, 8	73,7	26,3	95,6	4,4
„ $8^1/_2$—9	81,8	18,2	95,4	4,5
Weizenkleie	80,0	20,0	81,3	18,7
Roggenkorn	71,8	28,2	89,2	10,8
Roggenmehl extra	67,0	33,0	94,5	5,5
„ weiß	66,7	33,3	95,2	4,8
„ schwarz	75,2	24,8	91,3	8,7
Roggenkleie	73,9	26,1	82,2	17,8

Es sind dann weiter Versuche gemacht worden zur Bestimmung der Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen, und zwar in der Weise, daß man die Mehle bzw. die Kleie nacheinander mit Pepsin in saurer und Trypsin in alkalischer Lösung behandelte und untersuchte, wieviel von dem Stickstoff in Lösung geht. Tabelle II lehrt, daß die Menge des unverdaulichen Stickstoffs mit dem Grad des Ausmahlens zunimmt und in der Kleie sehr viel größer ist als in den Mehlen. Aber auch dies weist nicht auf chemische Unterschiede der stickstoffhaltigen Substanzen von Kleie und Mehl hin, sondern beruht auf einem mechanisch wirkenden Faktor. Die Kleie enthält nämlich außer gewissen Mengen von Mehl und der fast vollkommen stickstoff-

Fig. 1 a.

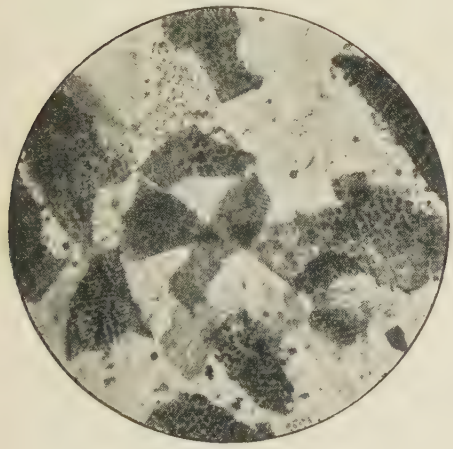
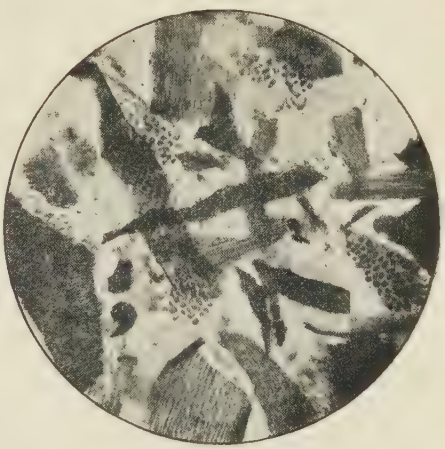


Fig. 1 b.



Roggenkleie nach Diastasierung.

freien äußeren Zellulosehülle des Getreidekorns die unmittelbar unter der letzteren liegende Aleuron- oder Wabenschicht. Deren Zellen sind von einer dicken und dichten Zellhaut umgeben (s. Fig. 7), die für die Verdauungssäfte unangreifbar ist. Die in ihr eingeschlossenen Eiweißstoffe kommen gar nicht in Berührung mit den Verdauungsflüssigkeiten. Sie bleiben unverdaut. Die obenstehenden Figuren 1 a u. 1 b zeigen nach Mikrophotogrammen Roggenkleie, deren Stärke nach dem Verkleistern durch Diastase in Lösung gebracht wurde. Wir sehen Bestandteile der äußeren Haut des Roggenkorns und von der Fläche Fetzen der Wabenschicht.

Das war ungefähr der Stand unserer Kenntnisse, als jene Beobachtungen über die Bedeutung der Reiskleie für Entstehung und

Verhütung der Beriberi eine Reihe von Forschern, welche jene Beobachtungen gemacht hatten, veranlaßten, sich mit den Bestandteilen der Reiskleie näher zu beschäftigen.

Ein Vergleich der Reiskleie mit dem kleiefreien Reiskorn führte Eijkman zu folgenden Zahlen:

	Stickstoff	Salze
Reisspelze (äußere grobe Hülle) . .	0,23%	ca. 2 %
Kleie (Silberhäutchen)	2,23 „	„ 7,7 „
Halbgeschälter Reis	1.21 „	„ 1.4 „
Kochreis	1,12 „	0,6 „

Die Kleie war erheblich stickstoffreicher, aber auch erheblich reicher an Salzen. Vom Stickstoff nahm man zunächst an, daß es sich um die gleichen Verbindungen in Kleie und Mehl handle, daß die Unterschiede also nur quantitativer Natur seien.

Nun war um jene Zeit die Inositphosphorsäure als Bestandteil der Getreidesamen erkannt und unter dem Namen von Phytin als diätetisches Präparat auf den Markt gebracht worden.

Die Bestimmung des Phosphors, wie sie unter anderen besonders von Hans Aron in einer großen Zahl verschiedenster Reisproben durchgeführt wurde, ergab folgende Werte:

	N	P_2O_5
Reis	1,27—1.54	0,75—0.77
Reis enthülst, Aleuronschicht unvollständig entfernt	1,19—1,43	0,37—0,60
Reis, weiß poliert	1,06—1,48	0,15—0,34

Bei dem Enthülsen und Polieren des Reises gingen nicht nur stickstoffhaltige Substanzen verloren, mehr in die Augen fallend war der sehr erhebliche Verlust an Phosphor.

Und verglich man die Bedeutung, welche verschiedene Reissorten für die Entstehung der Beriberi hatten, so konnte man eine Beziehung zum Phosphorgehalt feststellen. Vielfältige Erfahrung ergab, daß Beriberi nach Genuß von phosphorarmem Reis ausbrach, aber nicht nach phosphorreichem. Das war so sicher, daß ein Gesetz auf den Philippinen erlassen wurde, nach welchem der für menschliche Ernährung bestimmte Reis nur dann zur Einfuhr zugelassen wurde, wenn er nicht weniger als 0,46% P_2O_5 enthielt.

Im weiteren Verlauf der experimentellen Forschung ergab sich aber, daß der Phosphorgehalt zwar ein wichtiger Indikator für die Beurteilung des Reises ist, daß er selbst aber keinen Einfluß auf die Heilung bzw. Verhütung der Beriberi hat. Phytin und andere phosphor-

haltige Stoffe waren unwirksam, während auch vollkommen phosphorfreie Wasserextrakte der Reiskleie mit poliertem Reis gefütterte Hühner vor dem Ausbruch der Polyneuritis bewahren konnten.

Die Aufmerksamkeit wandte sich nunmehr dem Alkoholextrakte zu. Man fand, daß der Alkoholextrakt bei Fütterung mit poliertem Reis den Ausbruch der Polyneuritis ähnlich wie die Kleie selbst verhindern kann, daß die mit Alkohol extrahierte Kleie aber ihre Wirksamkeit mehr oder weniger verloren hatte.

Bevor ich nun auf die weiteren Untersuchungen der Reiskleie eingehe, muß ich eine Reihe von Beobachtungen erwähnen, deren Kenntnis notwendig ist, um zu verstehen, unter welchen Voraussetzungen jene Untersuchungen unternommen wurden. Es sind Beobachtungen, welche zeigten, daß man Beriberi leicht und sicher auch auf andere Weise heilen und verhüten kann, als durch den Genuß von Reiskleie.

Die Stickstoffarmut des Reises hatte Eijkman im Anfang seiner Versuche den Gedanken nahegelegt, daß die Ursache der Polyneuritis gallinarum auf dem Eiweißmangel der Nahrung beruhe. Und diese Ansicht schien sich im ersten Augenblick als richtig zu erweisen. Denn wenn er den erkrankten Tieren rohes Fleisch gab, so verschwanden in kürzester Zeit jegliche Krankheitserscheinungen. Nun war es schon lange bekannt, daß der Skorbut bei Darreichung frischer Nahrungsmittel, außer Fleisch besonders auch frischer Gemüse, schnell heilt. Jetzt untersuchte man auch den Einfluß anderer Nahrungsmittel auf die Polyneuritis gallinarum und fand, daß nicht nur Fleisch, sondern auch eine auf Java viel genossene Bohnenart (Phaseolus radiatus), aber auch andere Leguminosen, schließlich besonders auch Hefe sich mit bestem Erfolge zur Verhütung und Heilung ebensowohl der Polyneuritis gallinarum wie der Beriberi des Menschen verwenden lassen. Die Substanzen, welche gegen Beriberi wirksam waren, waren also anscheinend nicht nur in der Reiskleie enthalten, sondern weit verbreitet in tierischen und pflanzlichen Geweben.

Eine weitere, wichtige Beobachtung war, daß diese vor Beriberi schützenden Nahrungsmittel ihre Wirkung verloren, wenn man sie eine Zeitlang auf 120° und höher erhitzte.

Weite, allgemeine Verbreitung und Zerstörung durch Hitze, das brachte auf die Vermutung, daß es sich um weitverbreitete, für die normale Ernährung notwendige Fermente handle. Fehlen sie in einer Nahrung, so entstehen Krankheiten, Beriberi bei der Ernährung mit poliertem Reis; werden sie dem Organismus wieder zugeführt, so heilen sie, Wirkung der Reiskleie. Diese Vorstellung fand

eine Stütze und war anscheinend sogar angeregt worden durch Beobachtungen, die man gemacht hatte bei Versuchen, Tiere „künstlich" zu ernähren. Man fragte sich: Sind die Tiere notwendig auf eine Nahrung angewiesen, welche die Organe und Gewebe von Tieren oder Teile von Pflanzen enthält? Wenn wirklich, wie die Physiologen sagen, zur Ernährung von Mensch und Tier nur eine gewisse Menge von Eiweiß, Fetten, Kohlehydraten und Salzen erforderlich ist, warum sollte es nicht möglich sein, ein für die Ernährung geeignetes Gemisch aus diesen Stoffen zusammenzustellen? Aber alle Versuche, die man nach dieser Richtung anstellte, schlugen fehl. Bei verschiedenen Nahrungsgemischen, von denen jedes nach den Erfahrungen der Physiologie hätte ausreichend sein müssen, gingen die Tiere stets nach einer bestimmten Zeit zugrunde.

Bei solchen Versuchen beobachtete nun G. Hopkins folgendes: Wenn er junge Ratten mit einem Nahrungsgemisch aus Kasein, Fett, Stärke und Salzen aufzuziehen versuchte, so wuchsen die Tiere eine Zeitlang, dann blieben sie auf ihrem Gewicht stehen und gingen schließlich unter schnellem Gewichtssturz zugrunde. Setzte er aber der Nahrung eine ganz kleine Menge Milch hinzu, so trat kein Wachstumsstillstand ein, die Ratten wuchsen weiter und verhielten sich auf die Dauer wie normal ernährte Tiere. Die Menge der Nahrungsstoffe, die mit der Milch der „künstlichen Nahrung" zugefügt worden war, war hierbei viel zu gering, um diese Wirkung zu erklären. Es schien, als ob mit der Milch etwas ganz Besonderes der Nahrung zugeführt wurde. Wie Milch wirkten aber auch andere „natürliche", besonders pflanzliche Nahrungsmittel. Und so kam bereis G. Hopkins zu der Annahme, daß in allen natürlichen Nahrungsmitteln irgendwelche fermentartig wirkenden Stoffe, bisher unbekannte „Katalysatoren" enthalten sein müßten, ohne die ein Tier auf die Dauer nicht bestehen könne. Diese unbekannten Stoffe nannte dann C. Funk Vitamine.

Die Lehre von den Vitaminen besagt also, daß die wesentlichen Bestandteile unserer Nahrung nicht nur, wie wir seit J. v. Liebig annehmen, Eiweiß, Fette, Kohlehydrate und Salze sind, sondern daß zu ihnen auch Vitamine gehören, eine neue Gruppe, wie C. Funk sagt, kompliziert zusammengesetzter, stickstoffhaltiger Substanzen, die im Stoffwechsel als Katalysatoren funktionieren und für die Zersetzung der eigentlichen Nahrungsstoffe im Leben der Zellen unentbehrlich seien.

Man könnte nun denken: wenn es sich wirklich um labile Stoffe

handelte und um Stoffe, die nur in sehr kleiner Menge in unserer Nahrung enthalten sind, so klein, daß sie bei den ausgedehnten Untersuchungen der Nahrungsmittel und bei allen Stoffwechseluntersuchungen der Forschung bisher vollständig entgangen sind — daß es dann auch wenig aussichtsvoll sei, jene Stoffe aus den Nahrungsmitteln in unveränderter Form zu gewinnen und sie weiterer Forschung zugängig zu machen. Solche Versuche wurden aber besonders von C. Funk unternommen. Wenn sie zu immerhin bemerkenswerten Ergebnissen führten, so erklärt sich dies dadurch, daß auch, wenn man sich von jeder voreingenommenen Vorstellung über die Natur der wirksamen Stoffe losmacht, der Einfluß, den die Reiskleie unzweifelhaft auf die Heilung und Verhütung der Beriberi hat, geradezu herausfordert, die Bestandteile der Reiskleie unter Führung des biologischen Versuchs mit chemischen Methoden näher zu untersuchen.

Große Mengen von Reiskleie — bis zu 380 kg — wurden verarbeitet. Es erscheint zweckmäßig, sie zunächst durch Extraktion — es wurde Aether verwendet — von Fetten und Lipoiden zu befreien, obgleich, wie C. Funk angibt, die wirksamen Substanzen zum Teil sich in den Lipoiden lösen. Dann wurde mit reinem oder salzsäurehaltigem Alkohol ausgekocht. Kleine Mengen des Alkoholextraktes sind, wie bereits erwähnt, wirksam. Die Wirksamkeit wurde, wie beiläufig noch einmal hervorgehoben sein mag, hier wie meist auch in anderen Fällen in der Weise festgestellt, daß man Hühner und Tauben so lange mit poliertem Reis fütterte, bis sie die charakteristischen Lähmungserscheinungen zeigten. Dann wurde die zu untersuchende Substanz eingespritzt und beobachtet, ob die Lähmungen verschwinden und die Tiere bei weiterer Fütterung mit poliertem Reis ein normales Verhalten zeigten.

Den Extrakt unterwarf nun C. Funk der hydrolytischen Spaltung, indem er ihn mit 5%iger Schwefelsäure einige Stunden kochte. Auch nach dieser Behandlung war er noch wirksam, ja, nach seiner Angabe war der Extrakt, mindestens in dem einen seiner Versuche, ohne vorherige Spaltung unwirksam.

Den Extrakt zerlegte C. Funk weiter im wesentlichen nach dem Verfahren, das von A. Kossel und F. Kutscher zur Trennung der basischen Stoffe angegeben worden ist, die bei der hydrolytischen Spaltung der Eiweißstoffe entstehen. Es wird mit Phosphorwolframsäure aus schwefelsaurer Lösung gefällt. Die wirksame Substanz geht in den Niederschlag. Der Niederschlag wird mit Baryt zerlegt, der

Baryt entfernt und die Lösung nach dem Neutralisieren mit Salzsäure im Vakuum eingedampft. Der Rückstand ist wirksam: er wird mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit alkoholischer Sublimatlösung gefällt. Die Fällung enthält neben einer geringen Menge der wirksamen Substanz überwiegend Cholin. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber, mit Silbersulfat vom Chlor befreit, mit Salpetersäure angesäuert und nun mit Silbernitrat und Baryt gefällt. Die Fällung, welche bei der hydrolytischen Spaltung des Eiweißes Arginin und Histidin enthält, enthielt hier nach C. Funk diese Stoffe nicht, sie enthielt aber die wirksame Substanz. Aus 50 kg Reiskleie wurden 0,4 g des kristallinischen Rohprodukts gewonnen.

Gleichzeitig mit C. Funk beschäftigten sich drei japanische Forscher, U. Suzuki, T. Shimamura und S. Odake mit demselben Gegenstand. Auch sie fanden die wirksame Substanz in der Phosphorwolframfällung des ohne Anwendung von Säure hergestellten und nicht hydrolysierten Alkoholextrakts, der aus der zuvor entfetteten Kleie gewonnen worden war.

Nach Zerlegung des Niederschlages mit Baryt ließ sich ein Teil der wirksamen Substanz, die sie als Oryzanin („Rohoryzanin") bezeichnen, durch Tannin fällen. Die Tanninfällung wurde durch Verreiben mit 3%iger Schwefelsäure zerlegt und aus der Lösung nach Entfernung der Schwefelsäure und Eindampfen in geringen Mengen ein unreines Filtrat erhalten und aus diesem ein Oryzanin, das in Mengen von 0,005—0,01 g bei subkutaner oder peroraler Darreichung eine durch ausschließliche Reisfütterung erkrankte Taube heilte. Gab man dem Tier bei weiterer Fütterung mit poliertem Reis das Oryzanin in einer Menge, die nur $^1/_{2500}$—$^1/_{5000}$ des Gesamtfutters ausmachte, so ließ es sich dauernd am Leben erhalten.

Weiter fanden diese Forscher, daß das „Rohoryzanin" seine Wirkung vollständig durch Behandlung mit Säuren und Alkalien verlor. Gleichzeitig entstehen neben Cholin, das nach den Beobachtungen C. Funks schon von vornherein im Alkoholextrakt enthalten ist, Traubenzucker und zwei andere Säuren, die vorläufig als α- und β-Säuren bezeichnet werden, sowie Nikotinsäure.

Nunmehr wiederholte C. Funk seine Versuche. Auch er entfettete jetzt zunächst und extrahierte nicht mit salzsäurehaltigem, sondern mit reinem Alkohol. Er hydrolysierte aber wieder den Extrakt durch zweistündiges Kochen mit 5%iger Schwefelsäure. Im übrigen arbeitete er wie früher. Aus der „Vitaminfraktion", deren Ausbeute bei Verarbeiten von 380 kg Reiskleie nur 2,5 g betrug, erhielt er durch

fraktionierte Kristallisation zwei angeblich reine kristallinische Produkte und zwar 1,8 g einer in Wasser wenig löslichen Substanz, Schmelzp. 233°, 58,8% C, 2,93% H, 10,58% N, und eine lösliche Substanz, Schmelzp. 234, deren Elementaranalyse ebenso wie die Eigenschaften des aus ihr erhaltenen Pikrats in Uebereinstimmung mit den Angaben der japanischen Forscher für Nikotinsäure sprachen.

Die Wirksamkeit der so erhaltenen Substanzen wurde nicht direkt festgestellt, sondern auf eine solche nur geschlossen aus Erfahrungen, die bei der Verarbeitung von Hefe gemacht wurden.

Die Untersuchung der Hefe wurde angeregt durch die guten Erfolge, die, wie bereits erwähnt, bei der Heilung und Verhütung der Beriberi und Polyneuritis gallinarum mit der Darreichung von Hefe gemacht worden waren. Nachdem dies einmal festgestellt war, erschien gerade die Hefe als geeignetes Material für die Gewinnung von Vitaminen, da sie ja bei uns viel leichter in entsprechenden Mengen zu erhalten ist als Reiskleie. Die Versuche wurden von verschiedenen Forschern in Angriff genommen wie G. C. E. Simpson und E. S. Edie, die als „antineuritische Base" das „Torulin" aus der Hefe isolierten, ferner H. Schaumann und C. Funk. Sie erstreckten sich auch hier auf die in Alkohol löslichen Bestandteile.

C. Funk glaubte sich mindestens in einem seiner Versuche davon zu überzeugen, daß die wirksame Substanz nicht in der Hefe als solche enthalten ist, sondern erst aus einer Muttersubstanz durch Spaltung entsteht. Jedenfalls hydrolysierte er auch hier den Extrakt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Das weitere Verfahren war dasselbe wie bei der Reiskleie. Aus 100 kg Hefe wurden nach Zerlegung der Silber-Barytfällung 2,5 g „Rohvitamin" gewonnen, das in Mengen von nur 4—8 mg die Polyneuritissymptome beseitigte. Durch fraktionierte Kristallisation wurden hier drei verschiedene Substanzen erhalten, von denen die eine angeblich wieder Nikotinsäure war. Die Nikotinsäure zeigte nur eine geringe Wirksamkeit, von den beiden anderen zeigte die eine besonders in Verbindung mit Nikotinsäure eine deutliche Wirksamkeit, die andere war unwirksam.

Bei der Betrachtung dieser Versuche fällt der Widerspruch auf, der darin besteht, daß nach den japanischen Forschern die wirksame Substanz in der Reiskleie präformiert ist, nach C. Funk erst durch hydrolytische Spaltung frei wird. Ist das letztere richtig, so kann die Substanz nicht ein Katalysator von den Eigenschaften der Enzyme sein, wie man nach der ganzen Entwicklung der vorliegenden Frage

anzunehmen geneigt war. Denn diese werden schon durch Hitze, geschweige denn durch Kochen mit starken Säuren zerstört.

Auch C. Funk hält sein Vitamin für einen „hochmolekularen" Körper und für sehr „labil". Letzteres aber nur deswegen, weil die Menge der wirksamen Substanz sehr gering ist im Vergleich zur Menge des Ausgangsmaterials. Tatsächlich steht die Wirksamkeit seiner Vitamine anscheinend in ähnlichem Verhältnis zur Wirksamkeit der Reiskleie bzw. Hefe, wie die Menge der gewonnenen „Vitamine" zum Ausgangsmaterial, sie ist minimal. In dieser Beziehung hat das Ergebnis der bisherigen Forschung durchaus etwas Unbefriedigendes.

Interessant bleibt jedoch immerhin der Nachweis, daß es möglich ist, aus Reiskleie und Hefe kristallinische Stoffe zu gewinnen, die schon in sehr kleinen Mengen und überraschend schnell die charakteristischen Lähmungssymptome der Polyneuritis gallinarum beseitigen. Aber es handelt sich nur um eine pharmakodynamische Wirkung, welche vorübergehend gewisse Symptome zum Verschwinden bringt, nicht um eine „Heilung" der Krankheit im ganzen.

Aber auch die Bedeutung dieser Tatsache ist nicht zu überschätzen und nicht von dem einseitigen Standpunkte der Vitaminhypothese aus zu beurteilen.

Ich will davon absehen, daß nach einer anscheinend zuverlässigen Angabe die Polyneuritissymptome schon unter dem Einfluß einer Kochsalzinjektion verschwinden können, hat doch C. Funk selbst gezeigt, daß dieselbe Wirkung wie seine Vitamine gewisse Purine, Methylpurine und Pyrimidine besitzen, ferner Komplexe, in denen Pyrimidine enthalten sind, auch Allantoin, Alloxantin und Hydantoin. Die Wirkung ist also nichts für das „Vitamin" Charakteristisches. Stoffe, wie die angeführten, sind aber in den Extrakten der Reiskleie und Hefe ziemlich sicher enthalten gewesen. In der Reiskleie hat C. Funk selbst Allantoin und Cholin nachgewiesen, K. Yoshimura fand auch Adenin. Ich erinnere ferner daran, daß die Hefe Nukleinsäure enthält und daß aus dieser durch hydrolytische Spaltung, schon beim Lagern der Hefe durch Autolyse Purine, Pyrimidine u. a. entstehen können. Es liegt die Annahme nahe, daß jene Vitamine nichts anderes als ein Gemenge waren, das den einen oder den anderen jener oder ähnlicher Stoffe enthielt.

Gleichgültig also, ob man die bisher vorliegenden Untersuchungen, deren Wert und Bedeutung nicht unterschätzt werden soll, vom chemischen oder biologischen Standpunkte aus betrachtet, so stellen sie

mehr einen Versuch dar, die biologischen Tatsachen zu erklären, als eine wirklich befriedigende Erklärung.

Ein Verständnis für die Störungen des Stoffwechsels, jene Krankheiten, von denen wir bei unseren Betrachtungen ausgingen, läßt sich aber auch in anderer Weise als durch die Annahme von „Vitaminen" gewinnen.

Wenn wir einen Hund dauernd nur mit Fleisch oder einen Säugling nur mit Milch ernähren, so erhält der Körper mit dieser Nahrung den Stickstoff in allen Arten von chemischen Radikalen und Radikalkomplexen, die er für seine mannigfachen Funktionen braucht. Ich will die Eiweißstoffe, die in diesen Nahrungsmitteln enthalten sind, also das sogenannte Myosin, das Kasein, weiter das Ovalbumin und Vitellin im Hühnerei u. a. als „vollständige" Eiweißstoffe bezeichnen. Bei ihrer totalen hydrolytischen Spaltung, so nehme ich an, entstehen jedesmal alle uns bekannten oder mindestens alle einfachen, für den Stoffwechsel notwendigen Spaltungsprodukte und diese sind in dem Eiweißstoffe so miteinander verkuppelt, daß bei partiellem Abbau alle für den Stoffwechsel erforderlichen Atomkomplexe entstehen können.

Anders bei den Cerealien. Die Cerealien enthalten bekanntlich im „Kleber" ein Gemisch von Eiweißstoffen, die teilweise in 70%igem Alkohol löslich sind, die Gliadine, und solche die in 70%igem Alkohol unlöslich sind, die Glutenine. Die Gliadine sind „unvollständige" Eiweißstoffe. Ihnen fehlt, wie wir seit den Untersuchungen von A. Kossel und F. Kutscher wissen, die Lysingruppe mehr oder weniger vollständig, einigen fehlt auch die Tryptophangruppe und auch in bezug auf die Menge des Histidins und Arginins unterscheiden sie sich von den vollständigen Eiweißstoffen wie die folgende Tabelle zeigt. Aus 100 Teilen Eiweiß entstehen beim Kochen mit Säuren:

Tabelle III.

	Ovalbumin	Vitellin	Glutenin	Gliadin			
				Weizen	Roggen	Gerste	Mais
Histidin . . .	1,71	1,90	1,76	0,61	0,39	1,28	0,43
Arginin . . .	4.91	7,45	4,72	3,16	2,22	2,16	1,16
Lysin	3,76	4,81	1,92	+	0,00	0,00	0,00
Ammoniak .	1,34	1,25	4,02	5,11	5,11	4,87	3,63

Die biologische Forschung hat nun gezeigt, daß eine Nahrung, die als Eiweiß nur Gliadine enthält, nicht den Bedürfnissen des Stoffwechsels genügt. Besonders anschaulich sind in dieser Beziehung Versuche von Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel.

Mit einer aus den einfachen Nahrungsstoffen zusammengesetzten Nahrung, die als Eiweiß einen „vollständigen“ Eiweißstoff, z. B. die Eiweißstoffe der Milch enthält, lassen sich junge Ratten aufziehen. Tauscht man aber in einem anderen Versuche das Milcheiweiß gegen ein Gliadin aus, so wachsen die jungen Ratten nicht. Sie gehen entweder unter allmählicher Abnahme des Körpergewichts zugrunde, oder sie bleiben eine Zeitlang auf ihrem Körpergewicht stehen, bis plötzlich unter schnellem Gewichtssturz der Tod eintritt. Geht man aber noch rechtzeitig zu einer natürlichen Nahrung über, so erholen sich die Tiere in überraschend kurzer Zeit und wachsen in normaler

Fig. 2.

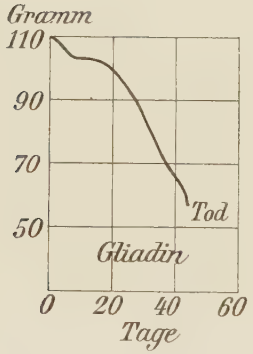
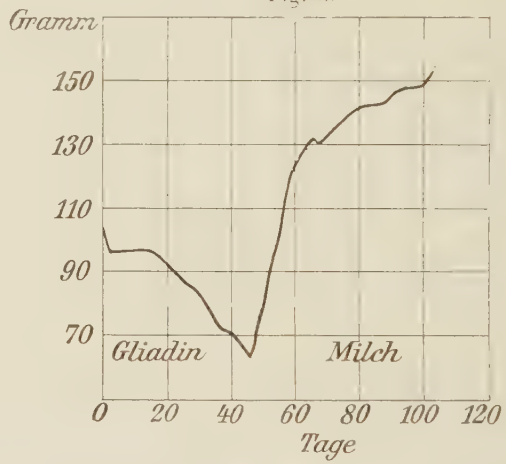


Fig. 3.



Gewichtsabnahme junger Ratten bei Fütterung von Gliadin nach Th. B. Osborne und L. B. Mendel.

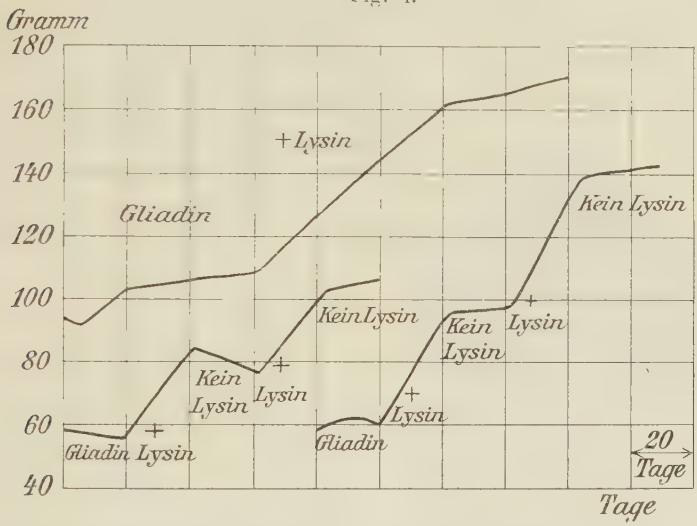
Weise. Als Beispiele mögen die beiden folgenden Kurven dienen. Im Versuch der Fig. 2 bestand die Nahrung der jungen Ratten aus

18 % Weizengliadin,
29,5 „ Stärke,
15 „ Zucker,
2,5 „ Salzgemisch,
30 „ Fett,
5 „ Agar.

Dieselbe Zusammensetzung hatte die Nahrung in der ersten Periode von Versuch 3. Das Wachstum in der zweiten Periode dieses Versuches erfolgte bei einer Nahrung aus

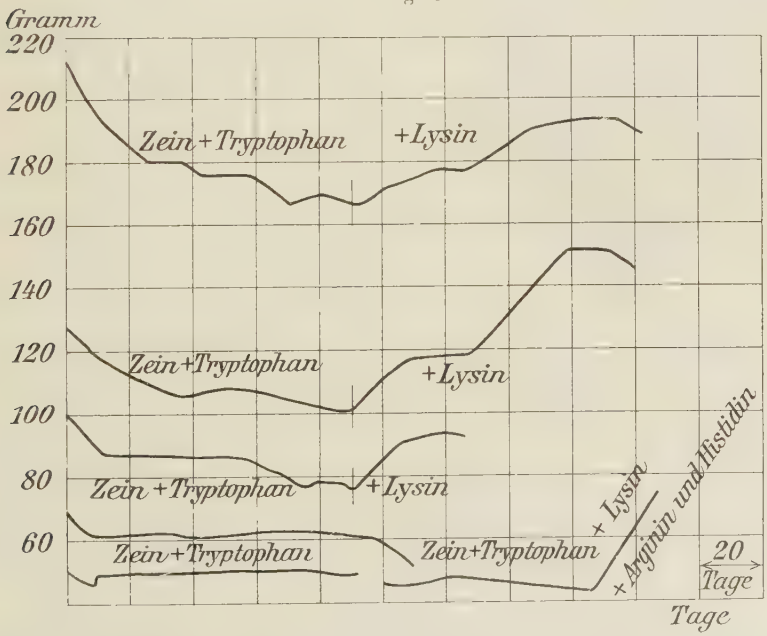
60 % Trockenmilch,
15,7 „ Stärke,
40 „ Salze,
23,3 „ Fett.

Fig. 4.



Einfluß von Lysin auf das Wachstum junger Ratten bei Fütterung mit Gliadin nach Th. B. Osborne und L. B. Mendel.

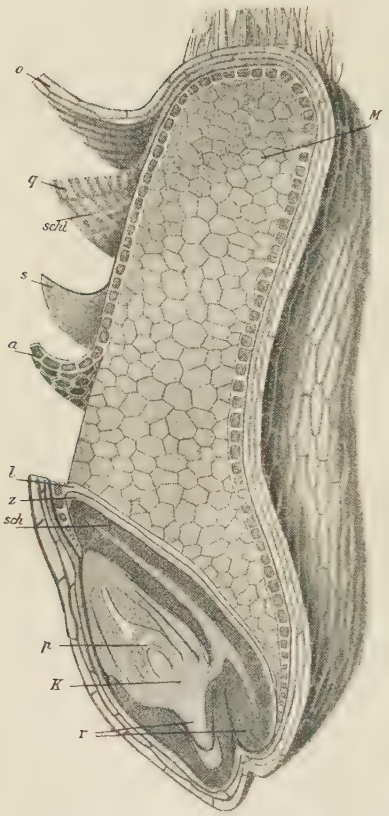
Fig. 5.



Einfluß von Tryptophan und Lysin auf das Körpergewicht von Ratten bei Fütterung mit Zein nach Th. B. Osborne und L. B. Mendel.

Ein bei Gliadinfütterung eingetretener Wachstumsstillstand läßt sich aber auch überwinden, wenn der Gliadinnahrung nur Lysin hinzugefügt wird oder ein anderer Eiweißstoff, welcher die Lysingruppe in ausreichender Menge enthält. Bei Fütterung mit Zein muß außer Tryptophan noch Lysin der Nahrung zugesetzt werden. Lysin und Tryptophan sind also „Ergänzungsstoffe“ für die unvollständigen Gliadine.

Fig. 6.



Längsdurchschnitt des Weizenkornes. K Keimling mit r Wurzelkeim, p Blattanlage, sch Schildchen, z Aufsaugeepithel, M Mehlkern, l leere Schicht, a Aleuronzellen, o—s Schale des Kornes, o Oberhaut mit Längszellen, q Querzellen, schl Schlauchzellen, s Samenhaut.

Damit eine Nahrung eine ausreichende ist, muß sie also „vollständige“ Eiweißstoffe enthalten, enthält sie unvollständige Eiweißstoffe, so kann dieser Mangel ausgeglichen werden durch Zufuhr der **entsprechenden** „Ergänzungsstoffe“.

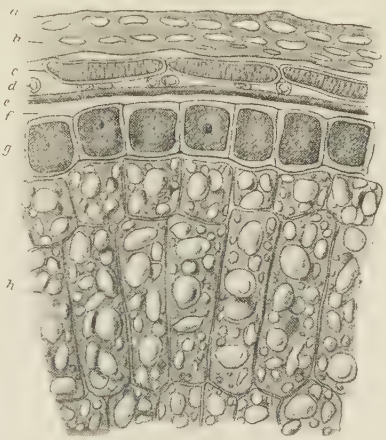
Im Besitz dieser überaus wichtigen, durch den Tierversuch gewonnenen Erkenntnis wollen wir uns wieder der Biologie des Getreidekorns zuwenden. Werfen wir einen Blick auf die Fig. 6[1]), die uns ein Getreidekorn im Querschnitt zeigt. Das Korn besteht aus dem Keimling, dem Embryo, und dem Endosperm. Beide sind gegen die Einwirkung der äußeren Umgebung geschützt durch eine mehrschichtige, wesentlich aus Zellulose bestehende Hülle. Zwischen der Hülle und dem Endosperm findet sich die Aleuron- oder Wabenschicht, die, wie uns Fig. 7 zeigt, aus großen Zellen besteht, die einen deutlich hervortretenden Kern und ein starkkörniges Protoplasma besitzen und, wie oben bereits er-

[1]) Die Fig. 6 und 7 sind entnommen M. P. Neumann, Brotgetreide und Brot. Berlin, Paul Parey 1914.

wähnt wurde, von einer starken Zellhaut umschlossen sind. Das Endosperm, der eigentliche Mehlkörper, enthält die Reservestoffe, welche der Keimling für seine Entwicklung bedarf, wesentlich Kohlehydrate, Eiweiß und Salze.

„Ueber die eigentliche Bedeutung der Waben- oder Aleuronschicht und über ihre Aufgabe im Getreidekorn ist man noch ganz im unklaren" (M. P. Neumann). Nach dem mikrochemischen Verhalten und den Analysen der Kleie darf man annehmen, daß sie sich durch einen größeren Gehalt an ätherlöslichen Substanzen vom Endosperm unterscheidet, weniger Kohlehydrate enthält und deshalb einen verhältnismäßig höheren Stickstoffgehalt aufweist.

Fig. 7.



Querschnitt durch Schale und einen Teil des Mehlkörpers (etwa 200fach). a—d Fruchtschale mit a Oberhaut, b Längszellen, c Querzellen, d Schlauchzellen; e—f Samenschale, e braune Schicht, f hyaline Membran; g—h Mehlkörper, g Aleuronzellen, h stärke- und kleberhaltige Endospermzellen.

Beginnt nun der Embryo unter dem Einfluß von Wärme und Feuchtigkeit zu keimen, so werden die kolloiden Reservestoffe gespalten und in lösliche Produkte übergeführt. Aus der Stärke entsteht über Dextrine und Maltose Traubenzucker und aus den Eiweißstoffen bilden sich lösliche Produkte, welche die Biuretreaktion geben (Peptide), und Aminosäuren, auch die Basen und Ammoniak, wie sie ganz allgemein durch hydrolytische Spaltung von Eiweißstoffen entstehen. Dieser Vorgang spielt sich ab in der „leeren Schicht" (s. Fig. 6), die zwischen der Oberfläche des Schildchens und dem Mehlkörper liegt. Von der charakteristischen Zellschicht, welche das Schildchen bedeckt, werden die Fermente abgesondert, welche auf die Reservestoffe einwirken, und zugleich werden von ihr auch die Verdauungsprodukte aufgesaugt. Sie entspricht in dieser Beziehung der Darmwand der Tiere, während die „leere" Schicht sich mit der Darmhöhle vergleichen läßt.

Das Wesentliche und Charakteristische bei dieser „Verdauung" der Reservestoffe ist ebenso wie bei der Verdauung im tierischen Darm erstens, daß größere Moleküle in kleinere gespalten werden, wodurch der osmotische Druck steigt und Energie für die Vorgänge in den

Zellen gewonnen wird, und zweitens, daß chemisch-reaktionsfähige Körper entstehen. In den Reservestoffen sind reaktionsfähige Atomgruppen maskiert, bei der Spaltung werden sie frei. Das sind bei den Kohlehydraten besonders die Karbonylgruppen, bei den Eiweißstoffen die Amino- und Karboxylgruppe. Nicht die Nahrungsstoffe selbst sind zur Teilnahme am Stoffwechsel befähigt, sondern erst ihre Spaltungsprodukte.

Beim Keimungsvorgang drängt es sich besonders auf, daß diese Stoffe zum Aufbau neuer Zellen dienen, also zu Synthesen verwendet werden. Man darf aber nicht übersehen, daß auch im Embryo nicht in jedem Augenblick alle Zellen wachsen. Aber alle Zellen „leben". Auch die nicht wachsenden Pflanzenzellen haben, wie die bei weitem meisten Zellen im nicht mehr wachsenden Tierkörper einen Betriebsstoffwechsel. Er erfolgt, ohne daß das Zellgebäude sich in seiner Struktur ändert. In diesen Betriebsstoffwechsel können die Spaltungsprodukte hineingezogen werden, ohne daß sie vorher ein wesentlicher Teil des Protoplasmas werden. Bezeichnet man die Spaltungsprodukte der Nahrungsstoffe kurz als „Bausteine", so vernachlässigt man den Hauptunterschied, den sie gegenüber den Nahrungsstoffen selbst besitzen — ihre Reaktionsfähigkeit — und verleitet zu der grundfalschen, längst überwundenen Anschauung, als ob der Stoffwechsel wesentlich in einem Ab- und Aufbau der Gewebe bestehe.

Wächst der Embryo unter Benutzung der aus den Reservestoffen entstandenen Spaltungsprodukte, so bilden sich Zellen mit Protoplasma und Kern, die sich mikrochemisch wohl nicht von anderen Zellen unterscheiden. Das Protoplasma aller Zellen lebender Gewebe, soweit es bisher untersucht ist, besteht aber aus „vollständigen" Eiweißstoffen, so daß kein Grund vorliegt zu zweifeln, daß auch die Zellen des wachsenden Getreidekeimlings aus solchen bestehen.

Ist nun die Annahme richtig, daß die Eiweißstoffe des Mehlkörpers in ihrer Gesamtheit als unvollständige zu betrachten sind, so müssen die zur Bildung des Zelleiweißes fehlenden Atomgruppen noch von irgendwo anders her kommen, und das kann, solange der Embryo nicht assimiliert, nur aus der Aleuron- oder Wabenschicht geschehen.

Man erkennt leicht, daß hier eine Aehnlichkeit besteht mit den Vorgängen in den erwähnten Versuchen von Th. B. Osborne und L. B. Mendel. Wie dort für das Wachstum und die Erhaltung junger Ratten bei der Ernährung mit Gliadinen die Zufuhr von „Er-

gänzungsstoffen" erforderlich war, so ist es auch hier wahrscheinlich, daß zur Entwicklung des Getreideembryos nicht die Eiweißstoffe des Mehlkörpers genügen, sondern der Ergänzung durch irgendwelche Stoffe, nämlich solcher der Aleuronschicht bedürfen.

Wir gewinnen so einen neuen, fruchtbaren Gesichtspunkt für die Untersuchung der stickstoffhaltigen Produkte der Kleie. Diese hätte sich nicht nur, wie bisher, auf die in Alkohol löslichen Produkte zu erstrecken. Die zunächst zu stellende Frage lautet: Welche Produkte entstehen bei der hydrolytischen Spaltung der von Mehl, Lipoiden und Zellulosen befreiten Kleie, und in welchem Mengenverhältnis entstehen sie? Das Ergebnis dieser Versuche wäre zu vergleichen mit den Ergebnissen, die man bei der Hydrolyse der Bestandteile des Klebers erhalten hat.

Wir können uns jetzt auch ohne die Vitaminhypothese die Erkrankungen, die wir zum Ausgang unserer Betrachtungen genommen, in befriedigender Weise erklären. Nehmen wir die Beriberi. Sie entsteht, weil das Endosperm des Reiskorns „unvollständige" Eiweißstoffe enthält und diese bei überwiegendem Genuß von Reis nicht oder nicht in genügender Menge alle stickstoffhaltigen Gruppen liefern, deren der Organismus bedarf. Das Bedürfnis wird aber gedeckt, wenn gleichzeitig auch Reiskleie genossen wird. Sie enthält die erforderlichen „Ergänzungsstoffe".

Hierbei ist, wie ich ohne weiteres zugebe, bisher nicht nachgewiesen, daß die Eiweißstoffe des Reisendosperms unvollständig sind sowie, daß die Reiskleie die Ergänzungsstoffe enthält. Aber nach der botanischen Beziehung des Reises zu den anderen Cerealien ist mindestens ersteres höchst wahrscheinlich.

Zeïsmus (Pellagra) ist die Folge der dauernden Ernährung mit einer Nahrung, die mehr oder weniger das in verdünntem Alkohol lösliche Zein enthält. Seine Verhütung durch Maiskleie deutet auf einen Reichtum der Maiskleie an Lysin- und Tryptophangruppen hin.

Wenn ferner Beriberi und Pellagra nur bei einseitigem Genuß von Reis bzw. Mais auftreten, aber nicht bei gemischter Nahrung, sei es, daß diese nun Fleisch oder Gemüse enthält, so beruht dies nicht auf dem Gehalt dieser Nahrungsmittel an Vitaminen, sondern darauf, daß sie in Form von „vollständigen" Eiweißstoffen oder in sonstigen Verbindungen die „Ergänzungsstoffe" liefern, deren der Organismus bei Genuß „unvollständiger" Eiweißstoffe bedarf.

Auch zu der jetzt so lebhaft erörterten Frage, ob für die Ernährung des Menschen der Genuß eines kleiefreien oder kleiehaltigen

„Vollkornbrotes" geeigneter ist, läßt sich vom Standpunkte meiner Hypothese aus Stellung nehmen. Bisher vertraten die namhaftesten Physiologen die Ansicht, daß die Kleie für die Ernährung des Menschen nicht geeignet sei, weil ihre stickstoffhaltigen Bestandteile, ebenso wie sie durch die Fermente außerhalb des Körpers nur unvollkommen verdaut werden, so auch im Darmkanal sich deren Einwirkung entzögen und ungenutzt durch den Darm hindurchgingen. Bei Genuß von dunklem Brot, besonders aus grobgemahlenem Mehle, gingen mehr als 30 % des gesamten, im Brot enthaltenen Stickstoffs für die Ernährung verloren. Es schien durchaus richtig, wenn man auf Grund dieser Erfahrungen dahin strebte, beim Mahlprozeß die Kleie möglichst vom Mehl zu trennen und die breiten Schichten des Volkes mehr und mehr an den Genuß eines feinen, weißen Mehles zu gewöhnen, die Kleie aber für die Ernährung des Viehes verwendete, da in dessen langem Darme der Stickstoff der Kleie voll ausgenutzt wird.

Hiergegen hat man sich in neuerer Zeit gewendet, zunächst vielleicht auf Grund gewisser unklarer Vorstellungen über den allgemeinen Wert einer vegetarischen Ernährungsweise. Zu deren Gunsten führte man Tatsachen an, welche bewiesen, daß Menschen sich bei einer rein vegetarischen Ernährung dauernd wohl befinden können und unter Umständen wohler als bei einer animalischen Ernährung. Solche Erfahrungen zu dem Schlusse zu benutzen, daß nur die vegetarische Ernährung zweckmäßig, die animalische unzweckmäßig sei, war aber eine unzulässige Verallgemeinerung.

Unbegründet sind auch die Angaben, die dem Vollkornbrot einen besonderen Wert auf Grund eines höheren Asche- und besonders eines höheren Kalkgehaltes zuschreiben.

Auf der einen Seite sind die Stoffwechselversuche nicht zahlreich genug, um mit Sicherheit die Minimalwerte anzugeben, die für die Zufuhr der verschiedenen Aschenbestandteile z. B. des Kalziums in der Nahrung unter wechselnden Bedingungen erforderlich sind. Auf der anderen Seite sind auch die bisher vorliegenden Analysen über den Aschengehalt der Kleie nicht ausreichend, um ein Urteil über deren Bedeutung für den Salzstoffwechsel zu gestatten.

Es ist richtig, daß der Gesamtaschegehalt in der Kleie größer ist als im Mehl (siehe Tabelle I). Eine Betrachtung der Tabelle IV zeigt aber, daß der Gehalt an Kalzium in der Kleie des Weizens geringer ist als im Mehl, beim Roggen aber etwas größer. Das ist zunächst schon ein etwas auffälliger Widerspruch. Nehmen wir aber auch an, daß der Kalziumgehalt der Kleie wirklich höher ist als der des Mehles,

Tabelle IV.

	Asche	K	Na	Ca	Mg	Fe	P_2O_5
Weizen, Korn	2,55	30,3	1,9	3,03	12,0	0,89	48,82
Feinmehl	0,51	34,35	0,78	6,88	8,08	0,54	49,77
Brotmehl	1,27	30,82	0,86	5,08	12,24	0,81	50,18
Kleie	6,16	28,51	0,67	2,88	16,74	0,59	50,34
Roggen, Korn	2,1	33,1	1,46	2,94	11,8	1,24	49,3
Mehl	1,97	38,44	1,75	1,02	7,99	2,54	48,26
Kleie	8,22	27,00	1,32	3,47	15,82	2,50	47,88

so könnte man diesem Wert gegenüber geltend machen, daß die Salzmischung im Getreidekorn für den tierischen Organismus keine zweckmäßige ist, wegen des zu starken Ueberwiegens der Kalium- und Magnesiumsalze. Vergleichen wir sie mit der Zusammensetzung der Milch, so enthält die Milch in 1000 Teilen

	a	b
Cl	0,820	0,980
P_2O_5	2,437	2,400
K_2O	1,885	1,720
Na_2O	0,465	0,510
CaO	1,720	1,980
MgO	0,205	0,200

In ihr ist 8—9mal mehr Kalzium als Magnesium enthalten und nur 3—4mal mehr Kalium als Natrium, während in der Asche der Getreidearten 30—40mal soviel Kalium als Natrium enthalten ist und in der Kleie 5—6mal soviel Magnesium als Kalzium. Das Verhältnis der Mineralbestandteile in der Asche des Getreidekorns erscheint für die Bedürfnisse des tierischen Organismus geradezu ungünstig. Glücklicherweise aber läßt es sich leicht ausgleichen. Der hohe Kaligehalt ist bekanntlich die Ursache für den Kochsalzbedarf des Tieres und eine Erhöhung der Kalkzufuhr erfolgt teils durch den Kalkgehalt des Trinkwassers, teils durch den Genuß von Kartoffeln, Obst, Gemüsen und Salaten. Es sei nur auf folgende Zahlen hingewiesen.

Tabelle V.

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	Cl
Solanum tuberosum	60,06	2,96	2,64	4,93	1,10	16,86	3,46
Brassica rapa	46,93	5,65	11,33	3,68	0,61	14,51	6,59
Daucus carota	36,92	21,17	11,34	4,38	1,01	12,79	4,59
Raphanus sativus	21,98	3,75	8,78	3,53	1,16	41,12	4,90
Apium graveolens	43,19	—	13,11	5,82	1,41	12,83	15,87

Auch in bezug auf Angaben von Hindhede, nach denen die Ausnutzung des Brotes nur eine scheinbar schlechtere sei als die anderer Nahrungsmittel und die größere Stickstoffausscheidung bei Brotkost nur darauf beruhe, daß die Verdauung der voluminösen, an Kohlehydraten und unverdaulichen Stoffen reicheren Nahrung zu einer stärkeren Absonderung von stickstoffhaltigen Verdauungssäften führe, wird man weitere Untersuchungen abzuwarten haben.

Keinem Zweifel unterliegt es aber nach den bereits erwähnten Versuchen Hindhedes, daß ein Mensch mit einer Nahrung, die nur aus Vollkornbrot, der genügenden Menge von Fett, einer gewissen Menge Zucker und einer reichlichen Menge Obst besteht, sich dauernd wohl befinden und in höchstem Maße leistungsfähig sein kann. Eine solche Nahrung enthält etwa nur die Hälfte von der Eiweißmenge, welche die Nahrung des Menschen nach dem bisher geltenden Kostmaß (110 g Eiweiß) enthalten soll, und dieses Eiweiß wird wesentlich nur im Brot zugeführt. Nun stellte sich aber, wie oben erwähnt, bei diesen Versuchen Hindhedes heraus, daß diese Versuche nur mit Vollkornbrot durchführbar waren, nicht mit Weißbrot. Und diese Beobachtung stimmte mit den ebenfalls erwähnten Versuchsergebnissen an Tieren überein. Die Erklärung für diese Tatsachen ist nach meiner Ansicht auch hier die, daß der Mensch bei Genuß von Vollkornbrot mit den unvollständigen Eiweißstoffen zugleich die notwendigen Ergänzungsstoffe erhält. Nährt sich ein Mensch aber überwiegend von kleiefreiem Brot, so muß er, um „satt zu werden", d. h. um auf die Dauer zu bestehen, in irgendeiner anderen Form seinem Körper die Ergänzungsstoffe zuführen. Für gewöhnlich geschieht dies in Form von Fleisch.

Man sieht also, daß die Vervollkommnung des Mahlprozesses und der Genuß von feinen, weißen Mehlen zu einer Steigerung des Fleischgenusses führen muß. Hält sich letzterer in mäßigen Grenzen und ist er mit einem entsprechenden Genuß von Obst und Gemüsen verbunden, so wird man selbstverständlich auf Grund jahrtausendealter Erfahrung aus ihm keine Gefahren für unsere Gesundheit herleiten, aber ihm auch keine besonderen Vorzüge beimessen können. Ob vegetarische oder animalische Nahrung, ist in erster Linie eine wirtschaftliche Frage. Brot ist in allen Kulturstaaten billiger als Fleisch. Derjenige, dem nur eine beschränkte Summe Geldes für seinen täglichen Bedarf zur Verfügung steht, wird sich bei einer rein vegetarischen Lebensweise besser ernähren können, als wenn er einen erheblichen Teil seines Geldes für Fleisch ausgibt.

Die wissenschaftliche Basis für diese Erkenntnis bilden die älteren

und neueren Stoffwechselversuche, die noch weiterer Ergänzung fähig sind. Die Basis würde erweitert werden durch eine genauere Untersuchung der im Endosperm der Cerealien enthaltenen Eiweißstoffe und der stickstoffhaltigen Bestandteile der Kleie. Sie würde zeigen, ob die von mir gehegte Vermutung richtig ist, daß die Kleie „Ergänzungsstoffe" enthält, die im Stoffwechsel diejenigen stickstoffhaltigen Atomgruppen liefern, welche die „unvollständigen" Eiweißstoffe des Endosperms der Cerealien nicht enthalten. In diesem Falle wäre bewiesen, daß die Wertung des Vollkornbrotes nach seiner Ausnutzung einseitig ist, worauf schon die bisher vorliegenden biologischen Erfahrungen hinweisen.

Einen Einwand gegen meine Anschauung könnte man zunächst herleiten aus den oben erwähnten Versuchen, in denen es nicht gelang, Tiere mit einer Nahrung dauernd zu erhalten, die als Eiweißstoff Kasein enthält, wenn man annähme, daß Kasein ein „vollständiger" Eiweißstoff sei. Ist er dies aber? Nach den vorliegenden Versuchen scheinen bei der Hydrolyse alle Produkte, die bisher bei der Spaltung von Eiweißstoffen gefunden worden sind, zu entstehen. Aber das Kasein der Kuhmilch unterscheidet sich von anderen Eiweißstoffen, im besonderen auch von dem Kasein der Frauenmilch dadurch, daß es nicht die Mohlischsche Probe — Blaurotfärbung mit α-Naphtol und konzentrierter Schwefelsäure — gibt. Es könnte unter den natürlichen Verhältnissen bei der Ernährung des Säuglings seine Ergänzung finden durch die Eiweißstoffe, die, wenn auch in geringerer Menge, neben ihm in der Kuhmilch enthalten sind. Auf dem Fehlen dieser „Ergänzungsstoffe", nicht auf dem Fehlen von Vitaminen könnte es beruhen, daß jene früheren Versuche mit künstlicher Ernährung, bei denen die Nahrung nur Kasein enthielt, mißglükten, und auf der Zufuhr von Ergänzungsstoffen die günstige Wirkung der kleinen Mengen von Milch in den Versuchen von G. Hopkins. Es kommt aber noch etwas anderes in Betracht. Das feuchte Kasein erleidet, wenn man es trocknet, selbst bei 40—50° C gewisse Veränderungen, die sich durch Verminderung der Löslichkeit und unter Umständen auch durch Verschwinden der Gerinnbarkeit mit Lab zu erkennen geben. Solche Veränderungen können ähnlich, wie wir dies schon früher erwähnt haben, durch den Ausfall bestimmter notwendiger Atomkomplexe von Bedeutung werden, wenn ein Tier oder Mensch dauernd mit einem solchen Eiweißstoff ernährt werden.

Hiermit im Zusammenhang steht auch der Skorbut der Kinder, die Möller-Barlowsche Krankheit, welche auftritt, wenn die Säug-

linge dauernd mit zu lange und zu stark erhitzter Milch ernährt werden. Daß hierbei gerade Skorbut entsteht, daß die Stoffwechselstörung gerade mit der Erkrankung der knochenbildenden Organe einhergeht, beruht ebenso wie die Entstehung des Skorbuts der Erwachsenen bei einseitiger Ernährung mit Brot darauf, daß die Ernährung mit den unvollständigen Eiweißstoffen unter bestimmten, noch unbekannten Bedingungen — vielleicht einer unzweckmäßigen Salzmischung, vielleicht einer zu großen Azidität — stattfindet. Fehlen diese Bedingungen, so beobachtet man nur eine allgemeine Störung des Stoffwechsels ohne Skorbut. Wie man sieht, kann man auch hier die Tatsachen ohne die Annahme von Vitaminen in befriedigender Weise erklären. Ich glaube aber auch den experimentellen Beweis für die Richtigkeit meiner Anschauung erbringen zu können. Es gelingt, Tiere, Mäuse, mit einer Nahrung, die als Eiweiß nur die Eiweißstoffe der Milch enthält und nach meiner Meinung vitaminfrei ist, nicht nur auf die Dauer zu erhalten, sondern auch junge Tiere aufzuziehen. Das Kasein muß aber anscheinend mit besonderer Vorsicht hergestellt und im übrigen die Nahrung in richtiger Weise zubereitet sein.

Ein anderer Einwand, der gegen mich erhoben werden könnte, ist der, daß die Menge der „Vitamine“ so klein sei, daß sie sich, zumal sie doch fermentativer und labiler Natur sein könnten, des chemischen Nachweises entzögen. Darauf kann ich nur erwidern: Die Möglichkeit, daß solche Vitamine existieren, kann ich selbstverständlich nicht leugnen. Wer aber eine Annahme von so weittragender Bedeutung macht, hat auch zwingende Beweise für deren Richtigkeit zu liefern. Diese fehlen aber nach meiner Meinung.

Die besonders von den Klinikern immer wieder betonte Tatsache, daß schon überraschend kleine Mengen frischer Nahrungsmittel beim Skorbut heilend wirken, wie ja auch sehr kleine von Milch in den erwähnten Versuchen von G. Hopkins das Wachstum von Ratten bei künstlicher Ernährung ermöglichten, kann ich weder als einen wenn auch nur indirekten Beweis für das Vorhandensein von Vitaminen noch als einen Gegenbeweis gegen die Richtigkeit meiner Anschauung betrachten. Im tierischen Organismus stehen alle Organe in engster Abhängigkeit voneinander. Man sieht gerade das wesentliche Charakteristikum der Lebensvorgänge in den „Korrelationen“. Stellen wir uns nun einen Organismus unter dem Bilde eines komplizierten Uhrwerks vor, das aus Tausenden von Rädchen besteht, die mit ihren Zähnen ineinandergreifen und um Achsen laufen, die mit feinen Spitzen auf ihren glatten Widerlagern ruhen. Bräche aus einem Rädchen ein

Zahn heraus, der als Masse nur einen winzigen Bruchteil des ganzen Uhrwerks ausmachte, so könnte durch Verschiebung der Achsen oder in anderer Weise eine Störung im Gange des Uhrwerkes eintreten, die nach einiger Zeit zu seinem Stillstande führte. Einem solchen Rädchen könnten wir eine lebenswichtige Ganglienzelle vergleichen, die zu ihrer Funktion der Zufuhr einer ganz bestimmten Verbindung bedarf, die nur aus einem vollständigen Eiweißkörper durch Spaltung entstehen kann. Die Annahme, daß das Eiweiß im Darmkanal stets bis zu den einfachsten Spaltungsprodukten abgebaut werde, und daß nur diese „einfachen Bausteine" im Stoffwechsel Verwendung finden, ist nicht bewiesen, läßt sich auch nicht beweisen und wird den Vorstellungen, die man sich nach meiner Meinung über die Zellvorgänge bilden muß, nicht gerecht. Ich nehme an, wie das bis vor kurzem ganz allgemein geschah, daß neben den Produkten der totalen Hydrolyse eine unübersehbare Menge von Produkten des partiellen Eiweißabbaus bei der Verdauung im Darmkanal entsteht, zur Resorption gelangt und in mehr oder weniger veränderter Form den Organen zugeführt wird, um hier deren verschiedene Funktion zu ermöglichen. Die verschiedene Funktion der verschiedenen Organe setzt nicht nur einen verschiedenen Bau der Zellen voraus, sondern macht auch — wenigstens für mich — die Annahme, daß das den verschiedenen Zellen vom Darm her direkt oder nach vorheriger Bearbeitung in anderen Organen zugeführte Material zum Teil verschieden ist, wahrscheinlich. Es könnte deshalb auch nur eine geringfügige Veränderung in der Struktur eines Eiweißkörpers der Nahrung, wie sie z. B. beim Erwärmen von Kaseinlösungen entsteht, zur Folge haben, daß ein Atomkomplex, der für eine lebenswichtige Funktion auf die Dauer nicht entbehrt werden kann, sich nicht zu bilden vermag. Eine Zeitlang entsteht er noch auf Kosten von Reservestoffen des Organismus. Dann tritt die Störung ein und sie verschwindet sofort, wenn der fehlende Atomkomplex sich aus der Nahrung bilden kann. Ueber die Mengenverhältnisse, in denen er erforderlich ist, können wir uns keine Vorstellung machen, ebensowenig wie über die Menge und Art des Nahrungsbestandteils, aus denen er sich bildet.

Ich kann also den erhobenen Einwänden keine Bedeutung beimessen. Meine Hypothese erklärt ungezwungen ohne die Annahme von Vitaminen die günstige Wirkung der Kleie bei einseitiger Ernährung mit Cerealien sowie die Gesundheitsstörungen, die sich mit der Zeit bei andauerndem einseitigen Genuß kleiefreier Cerealien und der aus ihnen gewonnenen Mehle einstellen, in befriedigender Weise.

Ich komme somit zu dem Schluß: Damit eine Nahrung allen Bedürfnissen des Organismus auf die Dauer genüge, muß sie unveränderte „vollständige" Eiweißstoffe enthalten. Sind die Eiweißstoffe von Natur unvollständig oder werden sie durch die Zubereitung verändert, so muß die Nahrung „Ergänzungsstoffe" enthalten, welche dem Körper die notwendigen, sonst in der Nahrung fehlenden Atomgruppen liefern.

Der Unterschied meiner Hypothese im Vergleich zur Vitaminhypothese besteht darin, daß nach der Vitaminhypothese Vitamine, bisher unbekannte, hochmolekulare, kompliziert zusammengesetzte und sehr labile, von den bisherigen Nahrungsstoffen ganz verschiedene Substanzen unter allen Umständen in unserer Nahrung enthalten sein müssen. Ich dagegen nehme an, daß unsere Nahrung „Ergänzungsstoffe" nur dann enthalten muß, wenn unsere Nahrung keine unveränderten, „vollständigen" Eiweißstoffe enthält. Diese „Ergänzungsstoffe" stehen nach meiner Hypothese in jedem einzelnen Falle chemisch in einer ganz bestimmten Beziehung zu den Eiweißstoffen der Nahrung, indem sie dem Organismus die notwendigen Atomgruppen liefern, die die Eiweißstoffe der betreffenden Nahrung nicht zu liefern vermögen. An Stelle von etwas Allgemeinem, fast möchte ich sagen, etwas Mystischem, setze ich etwas Spezielles, Faßliches. Das Fruchtbare meiner Hypothese sehe ich besonders darin, daß sie der Forschung eine ganz bestimmte Richtung anweist, nämlich festzustellen, ob die stickstoffhaltigen Stoffe, die sich in der Kleie finden, die Atomgruppen zu liefern vermögen, die den „unvollständigen" Eiweißstoffen des Mehlkörpers fehlen[1]).

[1]) Weiteres siehe F. Röhmann, Ueber künstliche Ernährung und Vitamine. Die Biochemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von A. Kanitz, Berlin, Gebr. Bornträger, 1916. Daselbst auch die einschlägige Literatur.

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von **Prof. Dr. F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Dr. H. Bauer-Stuttgart, Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. N. Bjerrum-Kopenhagen, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Prof. Dr. G. Ciamician-Bologna, Dr. G. Cohn-Berlin, Prof. Dr. E. Comanducci-Neapel, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Prof. Dr K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehrlich-Breslau, Prof.. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Tad. Estreicher-Freiburg (Schweiz), Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. H. Grossmann-Berlin, Dr. E. Häggluud-Bergvik, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. G. Heller-Leipzig, Prof. Dr. A. Hesse-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Dr. K. Jellinek-Danzig, Prof. Freiherr H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Prof. Dr. J Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. W. Mecklenburg-Berlin, Prof. Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, Prof. Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. W. Palmaer-Stockholm, Prof. Dr. G. Pellini-Palermo, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. F. Röhmann-Breslau, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Prof. Dr. A. Skrabal-Graz, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Prof. Dr. F. Weigert-Leipzig, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ,** Breslau.

XXIII. BAND.

MIT 102 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1917.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Ein Beitrag zur Theorie der konzentrierten Systeme. Von Prof. Dr. R. Kremann in Graz. Mit 80 Abbildungen 1

Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung mit der Zelluloseindustrie. Vortrag in der Versammlung schwedischer Chemiker in Gothenburg 1913. Von Prof. Dr. Wilh. Palmaer in Stockholm. Mit 19 Abbildungen 267

Ueber die Konstitution des Anthranils. Von Prof. Dr. Gustav Heller in Leipzig. Mit 3 Abbildungen 327

Englands Kampf um den naturwissenschaftlichen Unterricht. Aus dem Englischen übertragen und eingeleitet von Prof. Dr. H. Grossmann in Berlin 411

Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische.

Ein Beitrag zur Theorie der konzentrierten Systeme.

Von

Dr. **R. Kremann,**

a. o. Prof. der phys. Chemie an der Universität Graz.

Mit 80 Textabbildungen.

Vorwort.

Gelegentlich eines vor einiger Zeit geführten Briefwechsels über die endliche Notwendigkeit einer zusammenfassenden Darstellung über die Eigenschaften binärer flüssiger Systeme und damit eines Beitrages zur Theorie der konzentrierten Lösungen hatte der Herr Herausgeber mir den ehrenvollen Antrag gemacht, selbst diese Arbeit für die Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge zu übernehmen. Mit Dank nahm ich diesen verlockenden Antrag an, da ich mich mit dem Studium der konzentrierten flüssigen Systeme mit einiger Vorliebe beschäftigt hatte. Wenn ich nun daran gehe, die in der Aufschrift angedeuteten Fragen zusammenfassend zu behandeln, so bin ich mir der Schwierigkeiten bewußt, die vor allem darin liegen, Einseitigkeiten zu vermeiden.

Wie bekannt und auch im folgenden ausgeführt werden soll, stehen sich in bezug über die Auffassung konzentrierter Lösungen zwei Richtungen gegenüber. Die eine überträgt die streng nur für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze von vornherein auf konzentrierte Lösungen, also das ganze Mischungsgebiet, und erklärt alle Abweichungen von diesen Gesetzen durch neue Annahmen über die Konstitution der Lösungen, anstatt den Grund der Differenzen oder wenigstens einen Teil derselben in der unrichtigen Anwendung eines Grenzgesetzes zu sehen. Bei den Versuchen von strengen Voraussetzungen auszugehen, zunächst die Gesetze für binäre Mischungen beliebiger Konzentration abzuleiten und mit diesen strengen Gesetzen weiterhin zu operieren, ist aber, wie bei jeder anfänglichen Richtung, über das Ziel hinausgegangen worden, und oft wurden berechtigte Annahmen über Verbindungen in Lösungen von vornherein ver-

worfen. Dies war wieder der Grund, weshalb die strenge Theorie manchmal wenig Anklang fand. Wenn ich nun heute daran gehe, über konzentrierte Lösungen zu schreiben, so will ich, fußend auf der allgemeinen Erkenntnis, daß jede Theorie, wenigstens auf naturwissenschaftlichem Gebiet, auch wenn sie späterhin als unzutreffend erkannt wurde, etwas Wahres in sich birgt, weil ja irgendeine tatsächliche Erkenntnis ihr zugrunde liegen muß, versuchen, den Weg zu finden, auf dem beide Richtungen sich treffen könnten. Ich bin bei diesem Beginnen nicht so vermessen, zu glauben, damit die Wahrheit zu geben, sondern will nur versuchen ihr möglichst nahe zu kommen. Ich kann nur den guten Willen mitbringen, die Einseitigkeit zu vermeiden, wie ich ihn schon seit Jahren dadurch zum Ausdruck brachte, daß ich einerseits gewisse voraussetzungslose „Ausschreitungen der verdünnten Schule" tadelte (Fortschr. der Chemie u. Physik Bd. I, S. 238, 239; 1909), als auch anderseits bereits 1906 [1]) dem Wunsche Ausdruck gab, die Erklärungsweise der Abweichung vom idealen Gasgesetz durch Aeusserung chemischer Affinität in weiterem Maße zu berücksichtigen.

Ich bin mir der Schwierigkeit und zugleich der Undankbarkeit der Suche nach einem Mittelweg zweier Richtungen bewußt, weil der Schreiber, als beider Freund, beide sich nicht zu Freunden, sondern leicht zu Feinden macht.

Mögen mir also die Vertreter beider Richtungen es vergeben, wenn ich an Beider Ansichten mäkele. Es ist dies nur vom Wunsch beseelt, die scheinbaren Hindernisse, welche die oft mit ungerechtfertigter Schärfe geführten Polemiken aufgebaut haben, abzubauen und die Wege der beiden Richtungen, die auseinanderzugehen schienen, zusammenzuführen, auf daß die kommende Zeit beide Richtungen auf einem Wege zu gemeinsamer, friedlicher Arbeit finden möge. In thematischer Beziehung sei nur noch bemerkt, daß bei Behandlung der binären Flüssigkeiten von vornherein als Komponenten nur Nichtelektrolyte ins Auge gefaßt werden sollen. Es scheint mir nämlich für richtiger, zum Studium konzentrierter Lösungen *zuerst* die *einfachen* Fälle heranzuziehen und allmählich zu komplizierteren überzugehen. Denn bei Verwendung von Elektrolyten als einer und Wasser als der zweiten Komponente macht sich als weiterer, komplizierender Faktor die elektrolytische Dissoziation bemerkbar.

Graz, im Jahre 1915.

Der Verfasser.

[1]) Vgl. die Besprechung des Buches von *van Laar* „Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential" im Physik.-Chemischen Zentralblatt **3**, 720.

I. Die Eigenschaftskurven.

1. Ausdrücke für die Konzentration.

Wenn wir die Eigenschaften der Mischungen zweier Stoffe A und B betrachten, so ist zunächst das Mischungsverhältnis der beiden Stoffe zu kennzeichnen. Lösen wir in einer größeren Menge des Stoffes A etwas von Stoff B, so wird das Mischungsverhältnis oft durch die Konzentration des Stoffes B in Stoff A definiert. Wir definieren die Konzentration entweder durch die Anzahl der Gewichtseinheiten des Stoffes B in der Volumeinheit des reinen Lösungsmittels oder der Volumeinheit (1000 ccm) der Lösung. Als Gewichtseinheit wird entweder 1 g oder aber 1 Mol, d. i. das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht gewählt. An dieser Stelle soll aber sofort auf eine kleine Schwierigkeit aufmerksam gemacht werden. Das Molekulargewicht eines Stoffes ist abgeleitet aus seiner wirklichen oder hypothetischen Dampfdichte. Es bezieht sich also auf den Fall, daß der betreffende Stoff in gasförmigem Zustande vorliegt. Betrachten wir ihn aber in flüssigem Zustande, so kann er gegebenenfalls ein anderes Molekulargewicht haben. Wir können also von vornherein nichts über das Molekulargewicht eines Stoffes in flüssigem Zustande aussagen. (Näheres siehe S. 18.)

Die obige Definition des Mischungsverhältnisses zweier Stoffe ist aber, wie wir leicht sehen können, für den besonderen Fall zugeschnitten, daß die Menge des Stoffes B zu der des Stoffes A klein ist und führt zur Unterscheidung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Diese Unterscheidung ist aber, aus besonderen Bedürfnissen hervorgegangen, eine ganz willkürliche. Wenn wir alle möglichen Mischungsverhältnisse von A und B übersehen wollen, so stellen deren beide Grenzmöglichkeiten die beiden reinen Stoffe A und B dar. Wir müssen also für die Mischungsverhältnisse der beiden Stoffe eine solche Darstellungsart wählen, daß der willkürliche Unterschied von Lösungsmittel und gelöstem Stoff vollkommen verschwindet.

Zu diesem Zweck betrachten wir am vorteilhaftesten je die Gewichtseinheit der reinen Stoffe und der verschiedenen Mischungen, also immer 1 g oder 1 Mol der reinen Stoffe bzw. jeder Mischung.

Besteht beispielsweise eine Mischung aus a_1 g des Stoffes A

vom Molekulargewicht M_1 und a_2 g des Stoffes B vom Molekulargewicht M_2, so ist die Konzentration des Stoffes A, bezogen auf 1 g Mischung, gegeben durch

$$\frac{a_1}{a_1 + a_2} = 1 - g \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

die des Stoffes B durch

$$\frac{a_2}{a_1 + a_2} = g \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

Die Ausdrücke $1 - g$ und g bezeichnen wir als die „Gewichtsbrüche" der Stoffe A und B in der Mischung. Ihre Summe ist also stets gleich 1, und im Grenzfall wird für den reinen Stoff $A = 1$, der Gewichtsbruch des Stoffes B gleich Null, weil $g = 0$ wird. Für den reinen Stoff B wird $g = 1$, also $1 - g$ der Gewichtsbruch des Stoffes $A = 0$.

Drücken wir die Gewichtseinheit in Molen aus, so heißt dies, wir betrachten je ein Mol des Stoffes A und B bzw. solche Mengen der Mischungen, in denen die Gewichtsmengen der Komponenten im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen und ihre gesamte Molekülzahl gleich Eins wird. Es ist also für den ersten Stoff A:

$$1 - x = \frac{\frac{a_1}{M_1}}{\frac{a_1}{M_1} + \frac{a_2}{M_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

für den zweiten Stoff B:

$$x = \frac{\frac{a_2}{M_2}}{\frac{a_1}{M_1} + \frac{a_2}{M_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

Die Ausdrücke $1 - x$ und x bezeichnen wir als die „Molbrüche" der beiden Stoffe A und B. Um also die Konzentrationsverhältnisse sämtlicher möglicher Mischungsverhältnisse zweier Stoffe übersehen zu können, werden die Konzentrationsverhältnisse entweder in Gewichts- oder Molbrüchen auszudrücken sein.

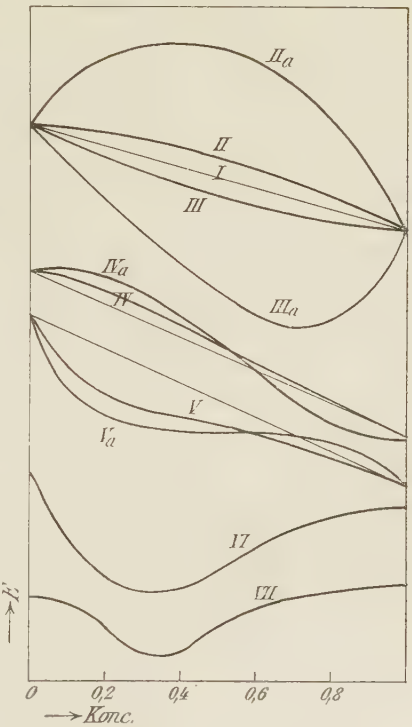
Wir können nun die Eigenschaften sämtlicher Mischungen zweier Stoffe in Abhängigkeit von ihrer Konzentration übersehen, indem wir den Eigenschaftswert der Mischung als Funktion der Konzentration graphisch auftragen, und zwar die Eigenschaftswerte als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen. Wir erhalten dann Eigenschafts-

kurven verschiedener Typen, je nach der Funktion, die den Eigenschaftswert mit der Konzentration verbindet.

2. Die Typen der Eigenschaftskurven.

In Fig. 1 sind verschiedene mögliche Typen dargestellt, für die zur Bequemlichkeit allgemeine Bezeichnungen eingeführt werden sollen, wie sie in der Literatur üblich sind. Im einfachsten Falle ist die zu betrachtende Eigenschaft eine lineare Funktion der Konzentration, d. h. der geometrische Ort der Eigenschaftswerte der Mischungen ist eine die Eigenschaftswerte der beiden Komponenten verbindende Gerade (Typ I in Fig. 1).

Fig. 1.



In solchem Falle spricht man von einem additiven Verlauf der Eigenschaftswerte, und der Eigenschaftswert der einzelnen Mischungen läßt sich aus der einfachen Mischungsregel berechnen. Seien ganz allgemein E_1 und E_2 die Eigenschaftswerte der beiden reinen Stoffe, c_1 und c_2 deren Konzentrationen in der Mischung, so ist deren Eigenschaftswert E gegeben durch

$$E = E_1 \cdot c_1 + E_2 \cdot c_2 \quad . \quad (3)$$

den allgemeinen Ausdruck der Mischungsregel.

Dies ist jedoch nur in den allerseltensten Fällen erfüllt. Meist weichen die Eigenschaftswerte von Mischungen mehr oder weniger von den nach der Mischungsregel berechneten ab.

Sind die Eigenschaftswerte der Mischungen im genannten Konzentrationsgebiet größer, als der Mischungsregel entspricht, so sprechen wir von positiven Eigenschaftskurven, Typ II (konkav gegen die Konzentrationsachse). Solche Kurven können, wie wir noch sehen werden, aus zwei Gründen ein Maximum aufweisen, Typ IIa; einmal, wenn die Abweichungen von der Mischungsregel sehr groß sind, zum zweiten

aber, wenn bei perzentuell nicht großer Abweichung die Eigenschaftswerte der Komponenten nicht viel voneinander verschieden sind.

Sind die Eigenschaftswerte der Mischungen im genannten Konzentrationsgebiet kleiner, als der Mischungsregel entspricht, so sprechen wir von negativen Eigenschaftskurven, Typ III, bei denen es aus analogen Gründen, wie oben, gegebenenfalls zu dem Auftreten eines Minimums kommen kann, Typ IIIa.

Außer diesen Typen ist noch die Möglichkeit des Auftretens von Inflexionspunkten zu erwähnen. Zählen wir vom ersten Stoff aus, dem also die linke Ordinate, mit dem höheren Eigenschaftswert entspricht, so kann der Anfang der Kurve konkav gegen die Konzentrationsachse verlaufen, das Ende (gegen den zweiten Stoff) konvex. Es sind hierbei drei Möglichkeiten ins Auge zu fassen: Die Kurve bleibt über dem gesamten Konzentrationsgebiet positiv, Typ IV, sie ist anfangs positiv, dann negativ, Typ IVa, bzw. es kommt zur Ausbildung eines Maximums und eines folgenden Minimums.

Verläuft der Anfang der Kurve konvex, das Ende konkav, dann ist negativer Verlauf, Typ V, negativ-positiver Verlauf, Typ Va, bzw. negativer Verlauf mit Minimum und folgendem Maximum denkbar. Außer diesen erwähnten Möglichkeiten sind natürlich noch eine Unzahl anderer möglich: das gleichzeitige Auftreten mehrerer ausgezeichneter Punkte, mehrerer Inflexionspunkte, ausgezeichneter Punkte neben Inflexionspunkten, von deren Fülle ich nur noch zwei herausgreife, auf die wir im Verlaufe unserer Erörterungen zurückkommen werden, das Auftreten eines Minimums mit folgendem Inflexionspunkt und eines Minimums mit zwei Inflexionspunkten, Typ VI und Typ VII. Bei der Diskussion ist darauf zu achten, daß die graphischen Darstellungen und Bezeichnungen so gewählt sind, daß der erste Stoff — linke Ordinate — den größeren Eigenschaftswert hat.

3. Einfluß des Funktionswechsels der Konzentration.

In bezug auf die Konzentrationsverhältnisse haben wir aber bei den verschiedenen Typen nur von Konzentration schlechtweg gesprochen. Es ist nun bei einer gegebenen Reihe von Eigenschaftswerten für den Verlauf der Eigenschaftskurve durchaus nicht einerlei, ob wir die Konzentration in Gewichts- oder Molbrüchen ausdrücken. Nehmen wir beispielsweise an, die Eigenschaftswerte der reinen Komponenten seien für Stoff $A = 1{,}6$, für Stoff $B = 1{,}1$. Die Molekulargewichte beider Stoffe seien je 100. Es werden dann Molekular- und Gewichtsbruch

identisch. Unter diesen Verhältnissen sei die ins Auge gefaßte Eigenschaft E additiv, d. h. es ist:

x, Molbruch von B = Gewichtsbruch von B	E
0,00	1,600
0,25	1,475
0,50	1,350
0,75	1,225
1,00	1,100

Sind jedoch die Molgewichte beider Stoffe verschieden, so ist, wenn die Eigenschaft als Funktion der Molbrüche additiv ist, sie als Funktion der Gewichtsbrüche nunmehr positiv oder negativ, je nachdem das Molekulargewicht von B größer oder kleiner als das von A ist. Umgekehrt wird eine Eigenschaftskurve, die als Funktion der Gewichtsbrüche additiv ist, bei Darstellung als Funktion der Molbrüche positiv oder negativ, je nachdem das Molgewicht von Stoff B kleiner oder größer ist, als das von Stoff A. Die Größe dieser positiven bzw. negativen Abweichungen hängt von dem Verhältnis der Molgewichte der beiden Komponenten ab. In der folgenden Tabelle sind für das konstante Molgewicht des Stoffes A = 100 und eine Reihe von kleineren und größeren Werten des Molgewichtes des Stoffes B die Molbrüche (je 0,05, 0,25, 0,50 und 0,75) von Stoff B in Gewichtsbrüche bzw. die Gewichtsbrüche (0,25, 0,50 und 0,75) von Stoff B in Molbrüche umgerechnet.

Tabelle 1.

Molgew. von B	Es entspricht einem Molbruch von				Es entspricht einem Gewichtsbruch von		
	0,05	0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75
	ein Gewichtsbruch von				ein Molbruch von		
50	—	0,143	0,333	0,600	0,400	0,667	0,857
75	—	0,200	0,429	0,692	0,307	0,572	0,800
100	—	0,250	0,500	0,750	0,250	0,500	0,750
125	—	0,294	0,556	0,790	0,211	0,445	0,706
150	—	0,333	0,600	0,818	0,177	0,388	0,667
300	0,138	0,500	0,750	0,900	0,100	0,250	0,500
500	0,209	0,623	0,833	0,938	0,0625	0,167	0,375
1000	0,345	0,769	0,910	0,968	0,0325	0,077	0,231

Die Verschiebungen, die eine Eigenschaftskurve, die, auf Molbrüche bezogen, additiv ist, beim Umrechnen in die Gewichtsbrüche

erfährt, ist für die verschiedenen Verhältnisse der Molekulargewichte beider Komponenten in Fig. 2, die Verschiebungen, die eine in bezug

Fig. 2.

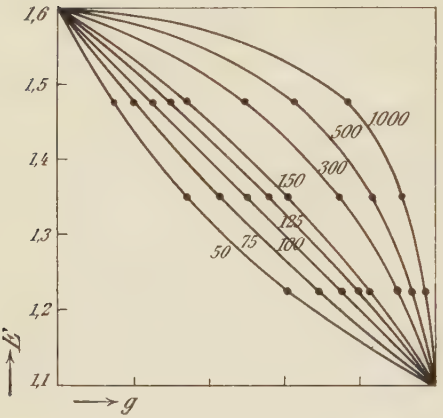
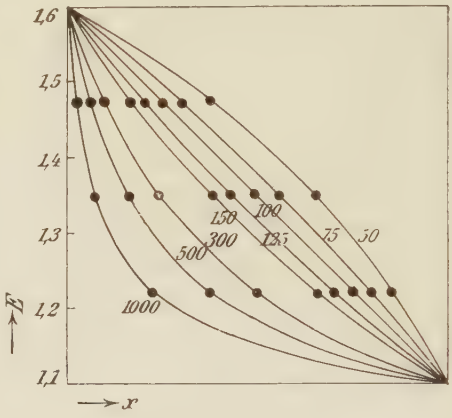


Fig. 3.



auf Gewichtsbrüche additive Eigenschaftskurve erfährt, in Fig. 3 für verschiedene Verhältnisse der Molekulargewichte der beiden Komponenten dargestellt. Die den einzelnen Kurven in Fig. 2 und 3

Fig. 4.

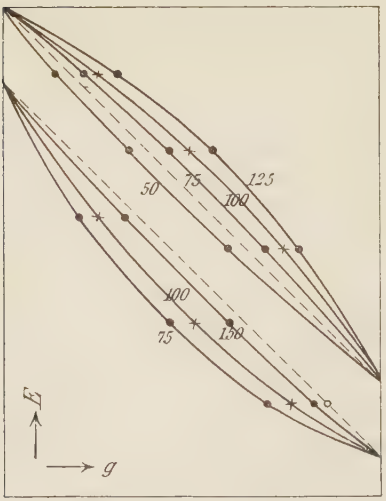
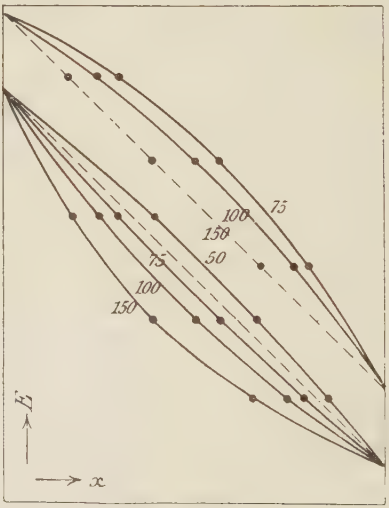


Fig. 5.



beigeschriebenen Zahlen bedeuten die Molgewichte von Stoff B, wenn das Molgewicht des Stoffes A konstant = 100 ist. Wir sehen, daß anderseits umgekehrt eine Eigenschaftskurve, die, bezogen auf Mol-

brüche, positiv oder negativ ist, bei der Umrechnung in Gewichtsbrüche additiv werden kann, wenn das Verhältnis des Molgewichtes ein entsprechendes ist.

In Fig. 4 ist dies dargestellt. Die gewählte, auf Molbrüche bezogene positive Kurve, mit 100 bezeichnet, wird bei Umrechnung in Gewichtsbrüche additiv, eine Gerade, wenn das Verhältnis der Molgewichte von A : B zwischen $\frac{100}{75}$ und $\frac{100}{50}$ liegt. Eine negative Kurve (100 Fig. 4 unterer Teil) wird additiv, wenn das Verhältnis der Molgewichte der Stoffe A und B zwischen $\frac{100}{150}$ und $\frac{100}{300}$ liegt.

Ebenso zeigt Fig. 5, daß eine in bezug auf Gewichtsbrüche positive Kurve (100 oberer Teil der Figur) additiv wird, im besonderen Falle bei einem Verhältnis der Molgewichte von A und $B = \frac{100}{150}$ bei Darstellung in Molbrüchen, eine negative Kurve additiv, wenn das Verhältnis der Molgewichte von A und B zwischen $\frac{100}{50}$ und $\frac{100}{75}$ liegt.

4. Einfluß des Funktionswechsels der Eigenschaftswerte.

Wir sehen, daß also der Typ des Kurvenverlaufes verschieden sein kann: I, II oder III, je nachdem wir die Konzentration in Gewichts- oder in Molbrüchen ausdrücken. Bemerkt soll werden, daß im Falle des Auftretens eines Maximums oder Minimums in einer Eigenschaftskurve bei Typ IIa oder IIIa durch Verschiedenheit der Wahl der Konzentrationsdarstellung keine Aenderung des Charakters der Eigenschaftskurve eintritt. Liegt ein Maximum oder ein Minimum vor, so bleibt es erhalten, gleichgültig ob wir die Konzentration in Gewichts- oder in Molbrüchen ausdrücken. Hier tritt beim Uebergang von Gewichts- zu Molbrüchen und umgekehrt nur eine Verschiebung der Lage dieser ausgezeichneten Punkte ein.

Unter diesen Umständen erhebt sich nun die Frage: Sollen wir die Konzentration in Gewichtsbrüchen oder in Molbrüchen ausdrücken? Diese Frage läßt sich dahin beantworten, daß es von der Art der betrachteten Eigenschaft abzuhängen hat, ob wir die Eigenschaftskurve als Funktion der Gewichtsbrüche oder der Molbrüche zu betrachten haben. Wir können die Eigenschaften bekanntlich einteilen in solche, die mehr oder minder streng vom chemischen Verbindungszustand unabhängig sind und deren Zahlenwert in den Verbindungen

daher als Summe der den Bestandteilen zukommenden Zahlenwerte erscheint, und solche, welche für bestimmte Stoffgruppen (je ein Mol) unabhängig von deren chemischer Natur und unabhängig von der Anzahl der Elemente in diesem Komplex denselben Wert beibehalten.

Erstere Eigenschaften nennen wir nach Ostwald additive, letztere kolligative Eigenschaften. Die typischeste additive Eigenschaft ist bekanntlich die Masse. Annähernd additiv sind zahreiche andere Eigenschaften, deren Zahlenwerte, auf die Gewichts- oder Volumeinheit bezogen, als „spezifische Eigenschaften" bezeichnet werden, z. B. die spezifische Wärme, die spezifische Brechung usw.

Zu den kolligativen Eigenschaften gehören vor allem der Dampfdruck und der osmotische Druck gelöster Stoffe, wie alle durch diese Größen bestimmten Eigenschaften.

Wir können nun sagen, daß bei Betrachtung der kolligativen Eigenschaften die Konzentration in Molbrüchen auszudrücken sein wird, während man sich bei Betrachtung additiver Eigenschaften oder im obigen Sinne spezifischer Eigenschaften auf Gewichtsbrüche zu beziehen haben wird. Dies würde nun insofern zu Unbequemlichkeiten führen, als man beim Vergleich verschiedener Eigenschaftskurven ein und desselben binären Systems die Mischungsverhältnisse einmal in Gewichts- und das andere Mal in Molbrüchen auszudrücken hätte.

Wenn wir eine spezifische Eigenschaft von Mischungen gleichfalls auf Molbrüche beziehen wollen, so werden wir im allgemeinen statt derselben die „molekularen Eigenschaften" einführen. Man kommt zur molekularen Eigenschaft dadurch, daß man den Wert der spezifischen Eigenschaft mit dem Molgewicht multipliziert. Für binäre Mischungen wird man in solchen Fällen das mittlere Molgewicht $(M_2 \mid 1 - x] + M_2 x)$ in Rechnung setzen. Ist beispielsweise eine spezifische Eigenschaft bezogen auf Gewichtsbrüche streng additiv, gilt also die Beziehung

$$E = (1 \quad g) E_1 + g E_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

so ist naturgemäß auch die molekulare Eigenschaft additiv, d. h. es ist:

$$[M_1 (1 - x) + M_2 x] E = (1 - x) M_1 E_1 + x M_2 E_2 \quad . \quad . \quad (5)$$

unabhängig von dem Verhältnis der Molekulargewichte der beiden Stoffe.

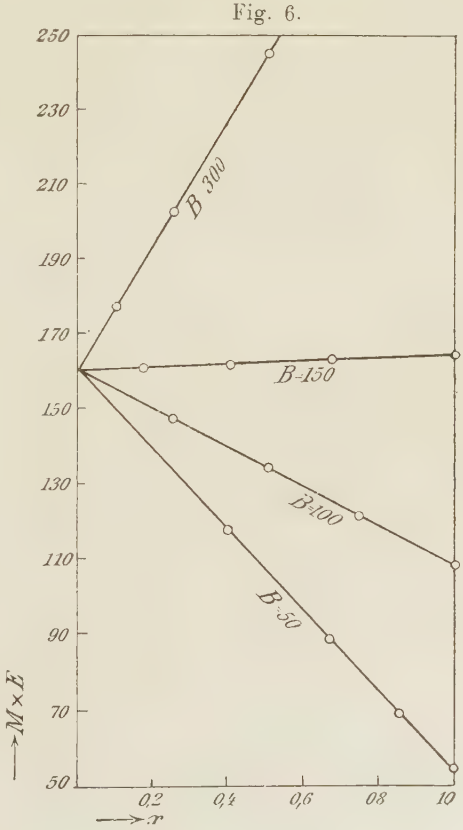
In folgender Tabelle sind die molekularen Eigenschaften einer binären Mischung berechnet unter der Annahme, daß die spezifischen Eigenschaften, bezogen auf Gewichtsbrüche, additiv sind für den Fall, daß das Verhältnis der Molgewichte der Stoffe B und A 0,5, 1, 1,5 und 3 beträgt.

Tabelle 2.

Gewichtsbruch von Stoff B	Molbruch von Stoff B, wenn das Molgew. von A = 100 und von B =				Spezifische Eigenschaft	Molekulare Eigenschaft, wenn das Molgew. von A = 100 und von B =			
	50	100	150	300		50	100	150	300
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,600	160,0	160,0	160,0	160
0,25	0,40	0,25	0,177	0,10	1,475	118,0	147,5	160,5	177
0,50	0,667	0,50	0,388	0,25	1,350	89,8	135,0	161,1	202,5
0,75	0,857	0,75	0,667	0,50	1,225	70,0	122,5	163,3	245
1,00	1,000	1,00	1,000	1,00	1,100	55,0	110,0	165,0	330

Wie man aus Fig. 6 sieht, bleibt bei binären Mischungen die spezifische Eigenschaft, bezogen auf Gewichtsbrüche, additiv beim Uebergang zur molekularen Eigenschaft, bezogen auf Molbrüche unabhängig vom Verhältnis der Molgewichte der beiden Komponenten. Ebenso wird der positive oder negative Charakter von spezifischen Eigenschaftskurven, bezogen auf Gewichtsbrüche, erhalten bleiben beim Uebergang zur molekularen Eigenschaft, bezogen auf Molbrüche.

Fig. 6.



Wir kommen daher zu folgendem Resultat: Es ist das Richtige, bei Betrachtung sämtlicher Eigenschaftskurven die Konzentration binärer Mischungen in Molbrüchen auszudrücken. Nur wird es notwendig, hierbei statt der spezifischen Eigenschaftswerte die molekularen Eigenschaftswerte einzuführen, worauf wir noch fallweise zurückkommen werden. Auch auf die Unsicherheit, die dadurch

entsteht, daß wir meist darauf angewiesen sind, das Mol durch das auf die Dampfdichte, also den gasförmigen Zustand bezogene Molgewicht auszudrücken, kommen wir weiter unten zurück.

Es soll jetzt nur noch auf den Umstand aufmerksam gemacht werden, daß der Kurvenverlauf einer Eigenschaft noch abhängen kann vom Verhältnis der Eigenschaftswerte der beiden Komponenten. Es gebührt Drucker[1]) das Verdienst, zuerst darauf aufmerksam gemacht zu haben.

Wir wollen sehen, wie sich bei wechselndem Verhältnis des Eigenschaftswertes der reinen Komponenten ein positiver Kurventypus verschiebt, wenn wir annehmen, daß die perzentuelle Abweichung von der Mischungsregel für jede Mischung die gleiche sei. Es sei z. B.:

	1	2	3	4	5
Eigenschaftswert des ersten Stoffes E_1 = Eigenschaftswert des zweiten Stoffes E_2	1,6 / 1,1	1,6 / 1,4	1,6 / 1,6	1,6 / 1,8	1,6 / 2,10
E Eigenschaftswert einer 50%igen Mischung bei streng additivem Verhalten	1,35	1,5	1,6	1,7	1,85
Abweichung + d E von 3,7% in Einheiten	0,05	0,0555	0,0592	0,63	0,685

In Fig. 7 sind die einzelnen Kurven schematisch gezeichnet, wobei die Sehnen der Kurven additivem Verlauf entsprechen. Wir sehen, daß der Kurventyp von der Neigung der Kurven stark abhängig ist, und es kann bei gleicher perzentueller Abweichung von der Mischungsregel mit steigendem Verhältnis von $\frac{E_1}{E_2}$ in der Nähe von $\frac{E_1}{E_2} = 1$ die positive Kurve durch ein Maximum gehen. Ganz analog würden negative Kurven durch ein Minimum gehen. Klar ist, daß natürlich bei solchen Aenderungen positive Kurven nie in negative übergehen können und umgekehrt. Wir sehen also, daß wohl zwischen negativen und positiven Kurven ein individueller Unterschied besteht, nicht aber zwischen einer positiven und einer solchen mit einem Maximum, da das Auftreten oder das Fehlen eines Maximums in einer Eigenschaftskurve sehr von dem Verhältnis der Eigenschaftswerte oder, graphisch gesprochen, dem der Ordinaten der reinen Stoffe abhängt.

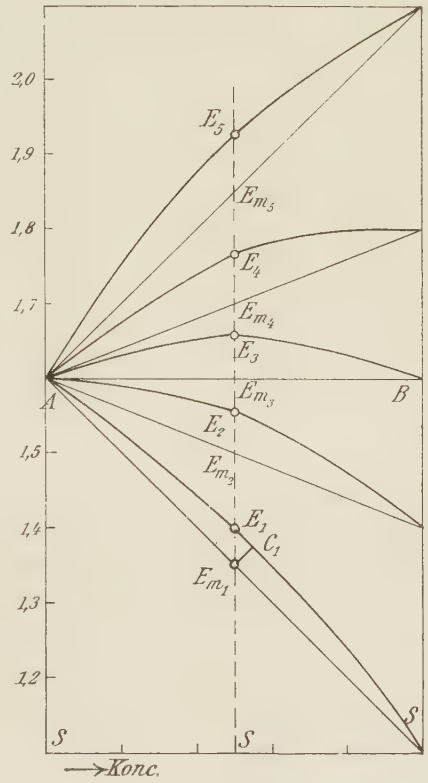
Wie Drucker betont, können, da die Temperaturkoeffizienten der Eigenschaften der reinen Stoffe bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich zu sein brauchen, bei einem System die Eigenschaften einmal positiv erscheinen und das andere Mal ein Maximum aufweisen lediglich durch die verschiedenen Verschiebungen der Eigen-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 426, 1911.

schaften der reinen Komponenten mit der Temperatur, ohne daß man von vornherein auf eine Aenderung der spezifischen Eigenschaften des Gemenges einen Schluß ziehen darf.

Drucker schlägt daher vor, nicht, wie bisher fast immer gepflegt wird, die relativen Abweichungen $SE_n - SE_{m_n}$, oder auch nicht die absoluten Differenzen $E_{m_n} - E_n$, wie es z. B. Duprè[1]) tut, zur quantitativen Vergleichung verschiedener Kurven heranzuziehen, sondern die Distanzen der vertikalen Abstände $E_m C_n$ zu vergleichen. Dies scheint aber insofern bedenklich, als für ein und dieselbe Zusammensetzung Eigenschaftswerte verglichen werden, die eigentlich verschiedenen Mischungen angehören. Ich meine vorschlagen zu sollen, doch die Werte der Differenzen $E_m - E_n$ zu vergleichen. In diesem Falle werden die Eigenschaftswerte einer und derselben Mischung betrachtet. Hingegen stimme ich gerne dem Vorschlag Druckers bei, die Werte der relativen Differenzen nicht auf die absoluten Werte der Ordinaten zu beziehen, sondern auf die Differenz $SA - SB$, da, wie oben ausgeführt, die zufällig absolute Höhe der Ordinaten den Gang der relativen Abweichung beider Eigenschaften verschieden beeinflussen kann. Es läuft dies im Prinzipe eben darauf hinaus, die gegebenenfalls schiefe Lage der Kurven in eine horizontale zu verwandeln. Dazu ist nach Drucker nur nötig, jeden gefundenen Wert um den seinem Abszissenwert entsprechenden Bruchteil der Ordinatendifferenz $SA - SB_n$ zu erhöhen. Wir erhalten dann stets Kurven mit einem Maximum oder einem Minimum und kommen hierbei gra-

Fig. 7.



[1]) Pogg. Ann. 144, 236, 1874.

phisch zu den Verhältnissen, wie wir sie z. B. bei der graphischen Darstellung der Mischungswärme von vornherein aus dem Experiment ableiten, wo der Eigenschaftswert der reinen Komponenten stets Null ist. Würden wir statt der Mischungswärmen die Wärmeinhalte auftragen, so bekämen wir naturgemäß im allgemeinen auch schiefe Kurven, da für die reinen Komponenten die Wärmeinhalte meist verschieden wären. Ich kann nicht einmal in diesem Verfahren Druckers, wie er selbst meint, eine gewisse Willkür sehen; jedenfalls eine geringere als bei der Vergleichung der Vertikalabstände auf die Mittelwertgerade $E_m C_n$. Diese letztere Methode scheint hingegen zweckmäßig zur Ermittlung der Konzentration der maximalen Abweichung als solcher bei verschiedenen Eigenschaften.

Der Zweck der Aufnahme von Eigenschaftskurven ist, einmal die Funktion einer und derselben Eigenschaft bei einer Reihe von Mischungen zu untersuchen, zum zweiten aber für bestimmte Flüssigkeitspaare die Konzentrationsfunktionen verschiedener Eigenschaften zu vergleichen.

Als Eigenschaftswert dient nun eine Zahl, die ihrerseits eine bestimmte Funktion des experimentell gemessenen Wertes ist. Wie Drucker[1]) betont, kommt es in erster Linie darauf an, die geeignete Form der zum Vergleich zu wählenden Funktion der Eigenschaft zu finden. Einer der häufigst vorgenommenen Funktionswechsel ist der, daß man statt einer Eigenschaft ihren reziproken Wert heranzieht. So ist z. B. nach Bingham[2]) und Kassel[3]) nicht die Viskosität, sondern ihr reziproker Wert die Fluidität als vergleichbare Eigenschaft zu wählen. Nach Drucker[1]) dürfte auch das spezifische Volumen der Dichte zu weichen haben, denn was für die Mischungsregel in erster Linie in Betracht komme, sei die Anzahl Mole pro Volumeinheit, d. h. die Konzentration oder die Dichte. Es wird daher für das Verständnis zweckdienlich sein, zu erörtern, wie sich der Typus einer Eigenschaftskurve ändert, wenn wir statt des Eigenschaftswertes dessen reziproken Wert wählen.

Betrachten wir also eine Eigenschaft, die in bezug auf Molbrüche einmal additiv (Kurve 1), dann positiv (Kurve 2), stark positiv (Kurve 3), negativ (Kurve 4), stark negativ (Kurve 5) ist, wie in Fig. 8 dargestellt wird.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 424 ff.; 1911.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 1 und 238; 1909.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 367; 1911.

Folgende Tabelle gibt die Umrechnung in die reziproken Werte dieser Eigenschaft.

Tabelle 3.

Molbruch von B	E bei additivem Verlauf	E bei positivem Verlauf	E bei stark positivem Verlauf	E bei negativem Verlauf	E bei stark negativem Verlauf	$\frac{1}{E}$ bei additivem Verlauf von E	$\frac{1}{E}$ bei positivem Verlauf von E	$\frac{1}{E}$ bei stark positivem Verlauf von E	$\frac{1}{E}$ bei negativem Verlauf von E	$\frac{1}{E}$ bei stark negativem Verlauf von E
0,00	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
0,25	0,475	0,505	0,590	0,430	0,210	2,10	1,98	1,70	2,33	4,95
0,50	0,350	0,400	0,560	0,300	0,141	2,86	2,50	1,78	3,33	7,10
0,75	0,225	0,265	0,480	0,200	0,110	4,45	3,77	2,16	5,00	8,75
1.00	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	10,0	10,00	10,00	10,00	10,00
Kurve	1	2	3	4	5	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$

Fig. 8.

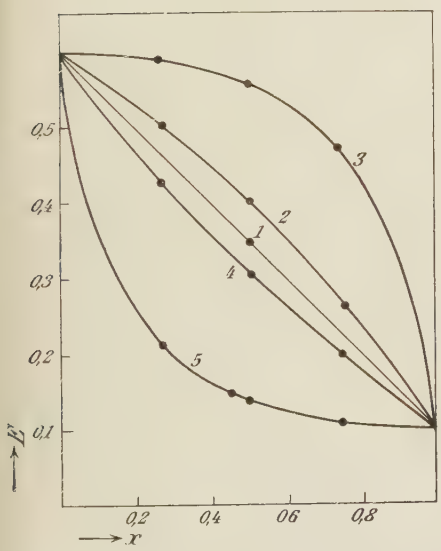
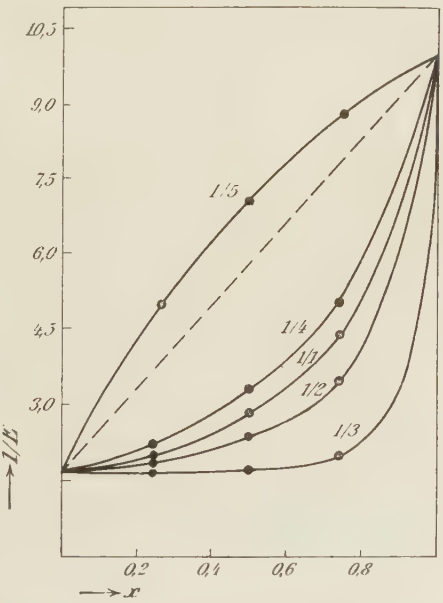


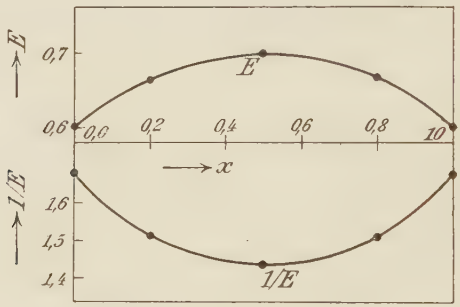
Fig. 9.



Vergleichen wir diese Eigenschaftskurven mit den Kurven, bei denen der reziproke Wert zugrunde gelegt ist (Fig. 9, Kurve $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$,

$\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}$). Wir sehen also, daß die additive Kurve 1 beim Uebergang zum reziproken Eigenschaftswert negativ geworden ist, d. h. eine negative Eigenschaftskurve ($\frac{1}{1}$ Fig. 9) kann additiv (1 Fig. 8) werden, wenn man statt dieser Eigenschaft ihren reziproken Wert heranzieht. Hierzu ist natürlich ein ganz bestimmter Verlauf nötig; denn wir sehen, daß ebenso die negative (4 Fig. 8) und positive Kurve (2 u. 3 Fig. 8) beim Uebergang zu reziproken Eigenschaftswerten negativ werden ($\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{3}$ in Fig. 9). Nur eine besonders stark negative Kurve (5 Fig. 8) zeigt beim Uebergang zum reziproken Wert der

Fig. 10.



betreffenden Eigenschaft einen positiven Verlauf ($\frac{1}{5}$ Fig. 9). Wann der Umschlag negativer Kurven beim Uebergang zu reziproken Werten der Eigenschaft in positive erfolgt und umgekehrt, hängt vom relativen Verhältnis der Eigenschaftswerte der Komponenten ab.

Wenn die Eigenschaftswerte beider Komponenten gleich sind, oder wenn wir sie nach Druckers Vorschlag bei der graphischen Darstellung künstlich gleich machen, so sehen wir, daß jede positive Kurve (die also in diesem Falle ein Maximum zeigt) in eine negative Kurve mit einem Minimum übergeht und umgekehrt, wenn wir statt der Eigenschaft den reziproken Wert zum Vergleich heranziehen. Es scheint mir also der Uebergang zum reziproken Wert einer Eigenschaft meist zwecklos, weil man bei solcher Art des Vergleiches einfach das Spiegelbild der ursprünglichen Kurve erhält, wie Fig. 10 es zeigt.

Molbruch B	Kurve E	Kurve 1/E
0,00	0,600	1,667
0,20	0,665	1,505
0,50	0,700	1,428
0,80	0,665	1,505
1,00	0,600	1,667

Es wird gewiß zuweilen auch eine andere Funktion der definierten oder gemessenen Eigenschaft gewählt werden müssen. So handelt es sich z. B. um Entscheidung der Frage, ob die Landoldt-Gladstonesche oder die Lorentz-Lorenzsche Formel zum Vergleich der Refraktionsindizes heranzuziehen sein wird. Diese Punkte sind zu speziell, um sie alle zur allgemeinen Diskussion zu stellen, und wir kommen bei der Besprechung der einzelnen Eigenschaften noch darauf zurück. Die Präliminarfrage ist die, welche Funktion der molekularen Partialkonzentration proportional ist. „Dann wird," nach Drucker, „jede Mischungskurve nichts anderes als eine Mischungskurve der molekularen Partialkonzentrationen und demnach mit den entsprechend aufgestellten Mischungskurven anderer Eigenschaften übereinstimmen müssen. Es liegt in der Natur der Sache, daß der algebraische Ausdruck dieser Kurven bei binären Gemischen, selbst wenn er, was wohl am wahrscheinlichsten ist, lineare Form hat, nicht nur aus zwei Gliedern zu bestehen braucht, und wohl nie aus zwei Gliedern bestehen wird." Drucker betont, daß die molaren Partialkonzentrationen der Gemische zurzeit noch nicht bekannt sind und man sie auf Grund mehr oder minder wahrscheinlicher Annahmen erst zu ermitteln trachtet. Mit diesem Ausspruch Druckers, der für seine klassische Art, stets mit den nötigen Vorbehalten zu diskutieren, so charakteristisch ist, kommen wir auf die früher gestreifte Unsicherheit bei der Darstellung der Konzentration in Molbrüchen. Zum weiteren Verständnis der einschlägigen Verhältnisse, müssen wir einiges über die Konstitutionsmöglichkeiten der binären Mischungen besprechen.

II. Die Konstitutionsmöglichkeiten bei binären Flüssigkeitsgemischen.

1. Allgemeines.

Bei der Angabe der Konzentration zweier Stoffe in Molbrüchen sind wir im allgemeinen auf die Kenntnis der Molekulargewichte an-

gewiesen, wie sie sich aus den Dampfdichten, also im gasförmigen Zustand, oder auf Grund osmotischer Methoden aus dem Zustand in einer verdünnten Lösung ergeben.

Es ist nun in vielen Fällen das Molekulargewicht eines Stoffes im flüssigen Zustand das gleiche wie im dampfförmigen und im Zustand der verdünnten Lösung. In vielen anderen Fällen aber ist das Molekulargewicht eines Stoffes im flüssigen Zustand verschieden von dem, das er in dampfförmigem Zustand oder im Zustand der verdünnten Lösung zeigt. Häufig treten im flüssigen Zustand zwei oder mehr Moleküle zu komplexen Molekülen zusammen.

Wenn wir also die binären Mischungen zweier Nichtelektrolyte im flüssigen Zustand betrachten, so können wir in bezug auf die Einzelkomponenten zunächst folgende zwei Hauptfälle unterscheiden:

A. Die beiden Komponenten verhalten sich als solche normal, d. h. sie zeigen in der Lösung das Molekulargewicht, das sich aus der Dampfdichte ergibt; sie sind nicht assoziiert.

B. Eine oder beide Komponenten zeigen im flüssigen Zustand ein von dem in dampfförmigem Zustand verschiedenes Molekulargewicht.

Welcher der beiden Fälle vorliegt, läßt sich am bequemsten durch Anwendung des Eötvösschen Gesetzes prüfen. Dasselbe besagt, daß der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung bei sich normal verhaltenden Stoffen den Wert 2,27, nach Ramsay und Shields 2,12 besitzt, d. h. es ist

$$\frac{d(\gamma v^{2/3})}{dt = 10^0} = K = 2{,}12 \text{ bzw. } 2{,}27,$$

wo γ die Oberflächenspannung, v das Molekularvolumen und t die Temperatur bedeuten; ist $K < 2{,}12$, so liegt Assoziation vor, deren Grad man aus der Abweichung vom Normalwert 2,12 leicht ermitteln kann. Zu den normalen Stoffen, bei denen also $K = 2{,}12$ ist, gehören z. B. nach den bisherigen Literaturangaben verschiedene Kohlenwasserstoffe, Ester u. a.

Anomale, auf Assoziation deutende Werte von K liefern beispielsweise die Alkohole (1,0 bis 1,06), die organischen Säuren (0,8 bis 1,6) und Wasser (0,9 bis 1,2).

Betrachten wir die binären Mischungen zweier Flüssigkeiten, so können im Fall A

a) im gesamten Konzentrationsgebiet die beiden Komponenten sich im unveränderten Molekularzustand befinden. Ich will solche

Lösungen als „normale Lösungen" bezeichnen. „Ideale Lösungen" stellen einen besonderen Spezialfall der normalen Lösungen dar.

b) Es kann Assoziation jeder der Komponenten für sich oder

c) Assoziation von Molekülen beider Komponenten untereinander erfolgen.

In diesem letzteren Falle handelt es sich dann um Bildung von einer oder mehreren Verbindungen in stöchiometrischem Verhältnis, die wir gegebenenfalls, wenn ihre Konzentration nicht zu gering und ihre Löslichkeit in der Mischung nicht zu groß ist, im festen Zustand abscheiden können. Wir können deren Existenz dann aus den Maxima oder Umwandlungspunkten in den Schmelzdiagrammen nachweisen [1]). Einerseits ist natürlich aus den oben angegebenen Gründen auch beim Fehlen solcher ausgezeichneter Punkte, welche die Existenz von Verbindungen im festen Zustand erweisen, die Existenz von Verbindungen im flüssigen Zustand möglich; anderseits kann eine bei der Schmelztemperatur sich im festen Zustand abscheidende Verbindung mit steigender Temperatur in der flüssigen Schmelze so weit zerfallen, daß ihre Konzentration bereits bei der Temperatur, bei der wir die Eigenschaften des Flüssigkeitsgemisches studieren, so klein geworden ist, daß ihre Anwesenheit auf die Eigenschaft des Gemisches von untergeordneter Bedeutung wird.

Im Falle B wird

a) im einfachsten Falle die Assoziation der einen bzw. beider Komponenten bei der Mischung nach dem Massenwirkungsgesetz abnehmen, also ein Zerfall der assoziierten Moleküle in einfache erfolgen;

b) kann aber auch eine weitergehende Assoziation der assoziierten Komponenten erfolgen bzw. eine Substitution von Polymolekülen der einzelnen Komponente in gemischte Polymoleküle nach Art des Falles A c.

2. Der analytische und wahre Molbruch.

Betrachten wir eine Mischung von n_1 Molen des Stoffes A und n_2 Molen des Stoffes B, so wird die Angabe der Molbrüche der Komponenten

$$1 - x = \frac{\frac{a_1}{M_1}}{\frac{a_1}{M_1} + \frac{a_2}{M_2}} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

[1]) Vgl. hierzu diese Sammlung Bd. 14 über die Anwendung der therm. Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen 1909.

und

$$x = \frac{\frac{a_2}{M_2}}{\frac{a_1}{M_1} + \frac{a_2}{M_2}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \ldots\ldots \quad (1a)$$

nur in dem Falle zutreffen, wenn einmal die Komponenten normal sind und zweitens, wenn keine Komplexbildung eintritt.

Verbinden sich z. B. α Moleküle beider Stoffe miteinander, so vermindert sich die Anzahl der Gesamtmoleküle, und es wird für den wahren Molbruch der beiden Komponenten

$$(1 - x - y) = \frac{n_1 - \alpha}{n_1 + n_2 - \alpha} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

$$(x - y) = \frac{n_2 - \alpha}{n_1 + n_2 - \alpha} \quad \ldots\ldots \quad (2a)$$

und für die gebildete äquimolekulare Verbindung

$$y = \frac{\alpha}{n_1 + n_2 - \alpha} \quad \ldots\ldots \quad (2b)$$

wenn y die Molzahl der Verbindung, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Mischung verwendeten Komponenten Eins, bedeutet.

In solchen Fällen — und ähnliches gilt für die Assoziation einer oder beider Komponenten — ist also der Molbruch einer Mischung, wie er aus den zur Mischung verwendeten Gewichtsmengen nach entsprechender Division durch das Molekulargewicht der Komponenten, welches aus dem Gaszustand erschlossen wird, verschieden von den Molbrüchen, wie sie der Wirklichkeit zukommen. Nach dem Vorschlag von Dolezalek[1]) sprechen wir im ersteren Falle vom „analytischen Molbruch", im zweiten Falle vom „wahren Molbruch". Die Aenderungen beim Uebergang der analytischen Molbrüche zu den wahren Molbrüchen lassen sich der Richtung nach dahin charakterisieren, daß bei Komplexbildung in den Mischungen die Gesamtmolzahl in Wirklichkeit kleiner ist, als es der analytische Molbruch angibt, bei Zerfall assoziierter Mole die Gesamtmolzahl größer ist, als es der analytische Molbruch angibt. Die wahren Molbrüche sind in den wenigsten Fällen bekannt, und hier liegt die wichtigste Aufgabe der Konstitutionserforschung binärer flüssiger Systeme.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 727; 1908 und **83**, 45; 1913.

3. Dürfen wir aus Abweichung von der Mischungsregel immer auf Aenderung der Molzahl schließen?

Im allgemeinen hatte eine Zeitlang sich die Auffassung eingebürgert, in Fällen, in denen eine Eigenschaft oder eine bestimmte Funktion derselben in den Mischungen der Mischungsregel innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes gehorcht, anzunehmen, daß der Molekularzustand der beiden Stoffe ungeändert bleibt, während alle Abweichungen vom Mischungsgesetz Aenderungen des Molekularzustandes zur Last gelegt wurden. Eine Schlußfolgerung in dieser apodiktischen Form führt aber oft zu Widersprüchen und ist, wie bereits Washburn[1]) klargelegt hat, in weiterer Folge unhaltbar geworden. Es würde eine solche Annahme eben strenge Additivität bei normalem Verhalten der Komponenten voraussetzen. Ist aber eine Eigenschaft streng additiv, also frei von konstitutiven Einflüssen, dann ist nicht einzusehen, warum im Falle tatsächlicher Aenderung der Molekülzahl bei Darstellung der Eigenschaft als Funktion der analytischen Molbrüche eine Abweichung vom additiven Verhalten der Mischung eintreten sollte.

Nun ist aber bei Flüssigkeiten nur eine Eigenschaft, die Masse, additiv und alle anderen Eigenschaften, die wir als additiv zu bezeichnen gewöhnt sind, zeigen mehr oder minder Beeinträchtigung durch konstitutive Einflüsse. Wenn wir z. B. die Molrefraktion aus der Atomrefraktion berechnen wollen, so müssen wir Inkremente für die Bindungsart zuschlagen. Wäre die Eigenschaft streng additiv, so wären diese Inkremente Null, und wir müßten den gleichen Eigenschaftswert erhalten, ob in der Mischung die beiden Stoffe als Mischung zweier normaler Molekülarten oder in Form einer chemischen Verbindung, implicite assoziierter Komponenten, bestünden. So weist Nernst in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie[2]) darauf hin, daß gewisse Eigenschaften auch bei unzweifelhaftem Auftreten chemischer Verbindungen einen additiven Charakter bewahren. Während also kolligative Eigenschaften naturgemäß nach ihrer Definition auf Aenderungen der Molekülzahl ansprechen müssen, können wir in bezug auf additive Eigenschaften sagen, daß einerseits solche sich nur dann zu Schlüssen über die Aenderungen des Molekularzustandes der Komponenten verwenden lassen werden, wenn sie in einem über die Fehler-

[1]) Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 5, 493.

[2]) Seite 103.

grenze hinausgehenden Betrage von konstitutiven Einflüssen abhängen. Anderseits ist es durchaus nicht wahrscheinlich, daß selbst bei normalem Verhalten der Komponenten eine jede Eigenschaft streng additiv ist oder sich in einer solchen Funktion wird darstellen lassen, daß sie dem einfachen Mischungsgesetz gehorcht.

Abgesehen von solchen Eigenschaften, die gegenseitig sind, z. B. die innere Reibung, wie Dolezalek und Schulze [1]) ausführen, und bei denen aus diesem Grunde ein linearer Ansatz nicht genügen kann, wie er der gewöhnlichen Mischungsregel entspricht, werden wir bei normalem Verhalten der Komponenten immer mit der gegenseitigen Molekularattraktion zu rechnen haben. Ihr Einfluß wird sich naturgemäß bei den verschiedenen Eigenschaften in verschiedenem Maße bemerkbar machen. Wir dürfen schlechtweg von additivem Verhalten sprechen, wenn in Fällen normalen Verhaltens der Komponenten in der Mischung das einfache Mischungsgesetz innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes gilt. Abweichungen vom additiven Verhalten können bei normal sich verhaltenden Komponenten also einmal in der Wirkung reiner Attraktionskräfte bedingt, zum zweiten auf Aenderung der Molekülzahl, also eine chemische Einwirkung (Assoziation oder Zerfall assoziierter Komplexe), zurückzuführen sein, wobei notwendig ist, daß die betreffende Eigenschaft auf die einschlägige Art von Kräften anspricht, was nach oben Gesagtem nicht immer der Fall zu sein braucht. In ganz ähnlichem Sinne äußert sich Nernst l. c.: „Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, daß die Abweichung, welche man vom einfachen additiven Verhalten der Flüssigkeiten findet, einst von großer Bedeutung für die Frage sein werde, welche Kräfte bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten auftreten und welcher Art die hierbei stattfindende gegenseitige Einwirkung ist. Daß häufig chemische Einwirkung, also Bildung neuer Mole oder Spaltung der vorhandenen auftritt, ist wohl außer Frage, ebenso, daß es sich hier um unvollständige Reaktionen handeln wird. Allein, es ist bisher noch nicht gelungen, Sicheres darüber zu ermitteln. Vielleicht läßt sich so viel behaupten, daß in Fällen, wo die Eigenschaften des Gemisches sich bedeutend vom Mittelwert entfernen, eine chemische Einwirkung wahrscheinlich ist und daß bei solchen Gemischen ein gewisser Parallelismus der Abweichungen, welche verschiedene Eigenschaften erfahren, zu konstatieren sein wird."

Es wird ebenso falsch sein, alle Abweichungen und in ihrem

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 74, 1913.

gesamten Betrage auf Rechnung chemischer Einwirkungen als umgekehrt, alle Abweichungen auf Rechnung der Molekularattraktion als solcher zu setzen. In treffender Weise hat Nernsts genialer Blick die Möglichkeit beider Wirkungsweisen nebeneinander gekennzeichnet. Unsere nächste Aufgabe wird es also sein, den Einfluß dieser beiden Kräftearten, von denen die eine die Molekülzahl nicht ändert, die andere, durch chemische Einwirkung bedingt, die Molzahl ändert, gesondert zu betrachten.

4. Die Aufgabe der Aufsuchung normaler Flüssigkeitsgemische.

Es wird zweckmäßig sein, zunächst solche Paare aufzusuchen, von denen wir energetisch mit einiger Sicherheit nachweisen können, daß wir es mit Stoffen zu tun haben, bei denen jede chemische Einwirkung unter die Grenze des Nachweislichen fällt. Haben wir solche im Sinne obiger Definition normale Gemische aufgefunden, so werden wir mit solchen Gemischen die verschiedensten Eigenschaften zu untersuchen haben, die zur Konstitutionserforschung der binären Flüssigkeitsgemische Verwendung finden sollen, und sehen, ob die betreffende Eigenschaft bzw. deren geeignet erscheinende Funktion

a) innerhalb der Fehlergrenze der Mischungsregel gehorcht und, wenn nicht,

b) von welcher Größenordnung die Abweichungen sind, die in diesem Falle also keinesfalls auf chemische Wechselwirkung im gebräuchlichen Sinne zurückzuführen sein werden.

Haben wir die typischen Eigenschaftskurven für solche normal sich verhaltende Stoffpaare festgelegt und kennen wir den Spielraum, innerhalb dessen bei einer Eigenschaftskurve bei normalem Verhalten der Komponenten infolge gegenseitiger Beeinflussung der Moleküle in den konzentrierten Gemischen Abweichungen möglich sind, dann können wir die Eigenschaftskurven einmal für solche Fälle studieren, bei denen wir wissen, daß assoziierte Komplexe zerfallen, also beispielsweise Systeme aus einer nicht assoziierten und einer assoziierten Komponente, wo letztere mit sinkender Konzentration nach der Gleichung der Reaktionsisotherme zerfallen muß, zum zweiten in solchen Fällen, wo zwei normale Komponenten nachweislich eine Verbindung liefern, etwa wenn sich deren Existenz aus dem Schmelzdiagramm im festen Zustand einwandfrei ergibt. Naturgemäß werden wir hier Temperaturen zu wählen haben, die nicht weitab liegen von der Schmelztemperatur, um den Konzentrationsbetrag der gebildeten

Verbindung in der Flüssigkeit möglichst hoch zu halten, da ja mit steigender Temperatur, falls die Verbindung sich unter Wärmeentwicklung gebildet hat, was meist der Fall ist, thermischer Zerfall der Verbindung eintritt.

Nunmehr haben wir zu untersuchen, ob die Abweichung von einzelnen Eigenschaftskurven gleichsinnig ist — einmal in allen Fällen, in denen wir Zerfall assoziierter Mole annehmen dürfen, das andere Mal in solchen Fällen, in denen sich eine Verbindung bildet. Jene Eigenschaften, bei denen die besprochene Aenderung der Molzahlen beim Mischungsvorgang starke Abweichung hervorruft, gegenüber dem Fall normalen Verhaltens der Komponenten, werden sich dann zur Konstitutionserforschung der Flüssigkeitsgemische besonders gut eignen. Wir erhalten also für jede solche Eigenschaft drei typische Eigenschaftskurven:

a) für den Fall normalen Verhaltens der Komponenten,

b) für den Fall von Assoziation oder Bildung von Verbindungen.

c) für den Fall des Zerfalls assoziierter Komplexe.

Ist für jede dieser Eigenschaften der Verlauf in jedem dieser drei Fälle festgelegt, so können wir dann mit einiger Sicherheit aus dem Verlauf irgend einer dieser Eigenschaftskurven bei einem beliebigen Flüssigkeitsgemisch sagen, ob es sich normal verhält, Komplexbildung vorliegt oder Zerfall assoziierter Moleküle. Haben wir dies einmal qualitativ festgestellt, so können wir dann im weiteren mit einiger Berechtigung versuchen, unter Annahme eines Komplexes mit bestimmter Gleichgewichtskonstante und Zuteilung eines bestimmten Eigenschaftswertes des betreffenden Komplexes, der meist von dem der reinen Komponenten und dem aus der Mischungsregel berechneten verschieden sein wird, die wahren Molenbrüche zu ermitteln. Die ersten dankenswerten Versuche hierüber liegen seitens Dolezalek und Schulze[1]) vor, die zum Teil den tatsächlichen Verhältnissen mit großer Schärfe Rechnung tragen dürften, zum Teil aber leider infolge Nichtberücksichtigung der reinen Beeinflussung der Molekülarten mit einem Fehler belastet sind. Wir kommen im besonderen auf diese Fälle zurück.

Wir sehen also, daß unsere Aufgabe zunächst darauf hinausläuft, Kriterien für normales Verhalten in den Komponenten der Mischungen zu finden. Es ist klar, daß wir eine solche Frage nur energetisch lösen können.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 45; 1913.

Es ist eine vielfach verbreitete Ansicht auch seitens hervorragender Forscher, daß der Mischungsvorgang normaler Komponenten, wenn keine Aenderung des molekularen Zustandes derselben eintritt, von keinerlei Energieänderung begleitet sein wird, daß also Mischungswärme und Volumänderung Null sein müssen. Es ist wohl richtig, daß wir in vielen solchen Fällen auf normales Verhalten der Komponenten schließen dürfen; allein dies ist nur ein besonderer Fall bei normalem Verhalten der Komponenten, den wir als „ideales" Verhalten der Komponenten bezeichnen wollen. Es muß nämlich bei normalem Verhalten normaler Komponenten durchaus nicht die Energieänderung beim Mischungsvorgang Null sein, sondern es ist in der Regel der Mischungsvorgang von einer bestimmten, wenn auch meist verhältnismäßig geringen Wärmeabsorption und Volumkontraktion begleitet, welche sich aus den Zustandsgleichungen der beiden Flüssigkeiten unter gewissen vereinfachenden Annahmen berechnen lassen. Die Voraussetzung, die zu obigem beanstandeten Schluß führte, war die Uebertragung der Zustandsgleichung für ideale Gase auf Flüssigkeiten. Die Unstatthaftigkeit einer solchen Uebertragung liegt auf der Hand, und es frägt sich nur, wie groß der Fehler ist, der hier gemacht wurde. Wir wollen daher im folgenden Abschnitt die Zustandsgleichungen erörtern und einige zum Verständnis notwendige Dinge dem Leser ins Gedächtnis zurückrufen.

III. Die Zustandsgleichungen.

1. Das Boylesche Grenzgesetz und die van der Waalssche Zustandsgleichung.

Bekanntlich gilt als Näherungsgesetz für viele Gase bei mittleren Drucken und mittleren Volumina die zuerst von Boyle aufgestellte Beziehung zwischen beiden Größen

$$pv = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo, wenn wir uns auf je ein Mol der verschiedenen Gase beziehen, p in Atmosphären und v in Litern angeben, R eine in Literatmosphären ausgedrückte Konstante von rund 0,082 Literatmosphären bedeutet.

Es kann nicht genug betont werden, daß es sich um ein Grenz- oder Näherungsgesetz eines allgemeinen Gesetzes handelt, auf dessen Existenz die Abweichungen von diesem Gesetz hindeuten, die wir bei den Gasen bei hohen und niedrigen Drucken beobachten.

Ein solches allgemeines Gesetz wird einmal neben dem äußeren Druck den durch Molekularattraktion hervorgerufenen entgegengesetzt gerichteten inneren Druck und neben dem Gesamtvolumen den von den Molekülen eingenommenen Raum bzw. richtiger eine geeignete Funktion desselben zu berücksichtigen haben.

Die erste Zustandsgleichung, die den beiden genannten Faktoren Rechnung trägt, war die von van der Waals aufgestellte Gleichung der Form:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo a eine der Molattraktion des Gases rechnungtragende Konstante, b eine dem wahren Molekularvolumen proportionale Konstante bedeuten. Der Ausdruck $\frac{a}{v^2}$ hat die Bedeutung eines Druckes, des Molekulardruckes, der dem äußeren Druck entgegenwirkt und auch als Innen- oder Binnendruck bezeichnet wird.

Man kann nicht behaupten, daß die van der Waalssche Zustandsgleichung der wahre Ausdruck jenes obenerwähnten allgemeinen, strengen Gesetzes ist. Auch sie zeigt Abweichungen, die aber der Größenordnung nach erheblich kleiner sind als die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz, zumal vor allem das Gültigkeitsbereich dieser Zustandsgleichung ein enorm viel größeres ist. Sie behält ihre Gültigkeit auch beim Uebergang zu sehr kleinen Volumina, so daß wir sie auch mit Erfolg auf Flüssigkeiten übertragen können. Hier, wo der äußere Druck p gegen den inneren Druck relativ klein ist, können wir dann schreiben:

$$\frac{a}{v^2} \cdot (v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

Es steht die van der Waalssche Zustandsgleichung der hypothetischen idealen Zustandsgleichung erheblich näher, als das Boylesche Gesetz, das eben, wie oben charakterisiert, ein Grenzgesetz im wahrsten Sinne des Wortes ist, gültig nur unter bestimmten Annahmen. Die Tatsache, daß auch die van der Waalssche Zustandsgleichung nicht exakt gilt, hat in der Suche nach der idealen Zustandsgleichung verschiedene Forscher veranlaßt, immerhin auf den van der Waalsschen Auffassungen fußend, dessen Zustandsgleichung der Wirklichkeit immer besser und besser anzupassen. Im Prinzip lief dies darauf hinaus, neue Konstanten einzuführen. So lautet z. B. die Clausiussche Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{c}{T(v+b)^2}\right)(v-b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Eine andere empirische Formel stammt von Thiesen:

$$pv = RT\left(1 + \frac{\vartheta_2}{v} + \frac{\vartheta_3}{v^3} + \ldots\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wo ϑ_2, ϑ_3 temperaturvariable Koeffizienten sind, sowie die analog gebaute von Kamerlingh Onnes:

$$pv = RT + \frac{\vartheta_1}{v} + \frac{\vartheta_2}{v^2} + \frac{\vartheta_3}{v^4} + \frac{\vartheta_4}{v^6} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Von der Fülle der neuen Zustandsgleichungen kann man sagen, daß die eine für diesen Bedingungskomplex von Druck, Volumen und Temperatur, die andere für jenen Bedingungskomplex von Druck, Volumen und Temperatur bessere Resultate ergibt als die van der Waalssche Gleichung, ohne daß allgemein ein erheblicher Fortschritt in der Uebereinstimmung mit dem Experiment erzielt worden wäre, der Größenordnung nach etwa wie beim Uebergang von der Boyleschen Zustandsgleichung zur van der Waalsschen. Wir können uns daher bei unseren weiteren Diskussionen ohne erheblichen Fehler auf die van der Waalssche Zustandsgleichung stützen, da ihre einfache und übersichtliche Form ein besonderer Vorteil ist. Ein Nachteil, den übrigens auch viele der übrigen Zustandsgleichungen in sich schließen, liegt darin, daß die Werte a und b als Konstanten angenommen werden, während sie in der Tat stark vom Volumen und der Temperatur abhängig sind. Diesen Fehler können wir jedoch leicht dadurch eliminieren, daß wir bei Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung bei bestimmtem Volumen und bestimmter Temperatur die zugehörigen Werte von a und b einsetzen und nicht etwa die aus den kritischen Daten berechneten.

Aus dem Gesagten geht klar hervor, daß wir von vornherein auf Flüssigkeiten niemals die Boylesche, sondern nur die van der Waalssche Zustandsgleichung anwenden dürfen. Bei Anwendung der ersteren machen wir entschieden einen groben Fehler, bei Anwendung der letzteren gewiß nur einen erheblich kleineren.

2. Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung auf binäre Flüssigkeitsgemische.

Nehmen wir für die reinen Stoffe die Gültigkeit der Beziehung (2)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

an, so können wir auf eine ähnliche Beziehung für ein binäres Gemenge von unveränderlicher Zusammensetzung schließen; nur müssen die Konstanten a und b, deren erstere von der Anziehung, deren letztere von der Ausdehnung der Moleküle herrührt, durch andere ersetzt werden, welche nach den Eigenschaften der gemengten Stoffe und nach dem Verhältnis, in welchem sie gemengt werden, veränderlich sind. Beträgt der Molbruch des ersten Stoffes $1 - x$ und der des zweiten Stoffes x, dann ergibt sich nach van der Waals[1]) für den Wert a des Gemisches

$$a = a_1(1-x)^2 + 2a_{1.2}x(x-1) + a_2x^2 \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

In dieser Form sind a_1 und a_2 die molekularen Anziehungskonstanten des ersten bzw. zweiten Stoffes von der Bedeutung, die sie für einfache Stoffe haben. $a_{1.2}$ hat die Bedeutung der Konstanten der gegenseitigen Anziehung beider Stoffe. Für b von flüssigen Gemischen ist in analoger Weise nach H. Lorentz[2]) zu setzen:

$$b = b_1(1-x)^2 - b_{1.2}x(1-x) + b_2x^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Im allgemeinen dürfen wir den Beeinflussungsfaktor $b_{1\ 2}$ vernachlässigen (klein gegen b_1 und b_2 annehmen) und für b schreiben:

$$b = b_1(1-x)^2 + b_2x^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Von den beiden Gleichungen für a und b werden wir in Zukunft noch weiteren Gebrauch machen. Es soll nur jetzt schon darauf verwiesen werden, daß wir beim Mischungsvorgang zweier Flüssigkeiten und auch von Gasen unter allen Umständen von vornherein den Einfluß der van der Waalsschen Konstanten a und b für die einzelnen Stoffe und die Komponenten und die gegenseitige Beeinflussung derselben nicht vernachlässigen dürfen. Dann wird sofort klar, daß in beiden Fällen der Mischungsvorgang von Energieänderungen begleitet sein muß. Dieselben werden einmal nur in ganz besonderen Fällen und unter bestimmten Voraussetzungen sich dem Nullwert nähern. Sie würden auch allgemein dann Null werden, wenn wir a und b gegen p und v vernachlässigen. Dies darf aber im Grenzfall bei Gasgemischen auch nur dann geschehen, wenn wir es mit sog. idealen Gasen zu tun haben, die dem Boyleschen Gesetz innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes gehorchen, was natürlich auch niemals streng erfüllt, sondern nur eine Näherungsannahme ist. Niemals aber dürfen wir dies unter allen Bedingungen bei Gasen tun, geschweige denn bei

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 133; 1890.
[2]) Wied. Ann. **12**, 134; 1881.

Flüssigkeiten; denn das würde ja darauf hinauslaufen, das Boylesche Gasgesetz unverändert auf Flüssigkeiten zu übertragen. Hiermit soll aber die Bedeutung des Boyleschen Gesetzes als Grenzgesetz nicht geschmälert werden. Abgesehen davon, daß auch heute, wo wir über ein allgemeines Gesetz verfügen, wir mit diesem Gesetz dann operieren werden, wenn wir solche Bedingungen haben, bei denen wir $\frac{a}{v^2}$ gegen p und b gegen v vernachlässigen dürfen, war die Aufstellung des Boyleschen Gesetzes vielleicht eine historische Notwendigkeit. Wenn es auch logischer wäre, von einem allgemeinen Gesetz ausgehend, ein Grenzgesetz abzuleiten, so ist es in der Regel für den menschlichen Geist leichter, die meist einfachen Grenzgesetze zu erfassen und in Erfahrung der Abweichung von denselben unter den verschiedensten Bedingungen sich allmählich dem strengeren allgemeinen Gesetz mühsam und langsam zu nähern. Ein klassisches Beispiel für diese Entwicklungsweise war die Auffindung der bemerkenswert einfachen Gleichung, die den osmotischen Druck in sehr verdünnten Lösungen mit der Temperatur und Konzentration verbindet und die eine Analogie mit dem Boyleschen Gasgesetz hat.

3. Der osmotische Druck.

Bezeichnen wir mit n_2 die Anzahl der Mole des gelösten Stoffes in n_1 Molen des Lösungsmittels, mit V das Molekularvolumen des flüssigen reinen Lösungsmittels, so gilt für den osmotischen Druck π nach van't Hoff die Beziehung

$$\pi = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{RT}{V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

oder wenn wir Molbrüche einführen:

$$\pi = \frac{\frac{n_2}{n_1 + n_2}}{\frac{n_1}{n_1 + n_2}} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{x}{(1-x)} \frac{RT}{V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Wir müssen uns vor der Auffassung hüten, in dieser Gleichung eine direkte Uebertragung des Boyleschen Gasgesetzes zu sehen, und zu denken, daß der osmotische Druck der Druck sei, der in einer isolierten Lösung infolge der lebhaften Bewegung der Moleküle des gelösten Stoffes besteht und etwa identisch sei mit dem Druck, den die Mole des gelösten Stoffes ausüben würden, wenn sie sich statt in gelöstem

Zustande im Gaszustande befänden. Hierauf haben genugsam van Laar[1]) und Washburn[2]) hingewiesen. Es hat sich eingebürgert, den osmotischen Druck deshalb, weil er bei verdünnten Lösungen in einem einfachen Verhältnis zur Konzentration der gelösten Substanz steht, auf letztere zu beziehen, was im weiteren hier und da zur oben erwähnten falschen bildlichen Darstellung geführt hat, die keineswegs von van't Hoff herrührt.

Denken wir uns beispielsweise eine Zuckerlösung getrennt von reinem Wasser durch eine nur für Wasser, aber nicht für gelöste Stoffe durchlässige, also semipermeable Membran. Beide stehen unter dem äußeren Druck P. Es wird nun das reine Wasser die Membran durchdringend die Zuckerlösung zu verdünnen trachten. Dies können wir dadurch verhindern, daß wir auf die Zuckerlösung einen Druck ausüben, der größer sein muß, als der auf dem reinen Wasser lastende Druck. Dieser Druck, den wir anwenden müssen, um dies eben zu erreichen, und der von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängig ist, wird gerade so groß sein müssen, als der äußere Druck p_1, dem wir das reine Lösungsmittel Wasser aussetzen müssen, damit sein Dampfdruck so groß wird, wie der Partialdruck des Lösungsmittels (Wasser) in der Lösung. Diesen Ueberdruck, der im oben besprochenen Versuch notwendig ist, um das reine Wasser gerade am Uebertritt in die Lösung zu verhindern, also $P - p_1$, bezeichnen wir als den osmotischen Druck π. Es ist klar, daß es sich hier um eine Eigenschaft handelt, die sich in verdünnten Lösungen auf den im Ueberschuß vorhandenen Stoff, also das Lösungsmittel, bezieht. Bereits Gibbs[3]) wies darauf hin, daß wir nicht in einem irgendwie wörtlichen Sinne annehmen dürfen, daß diese Druckdifferenz den Teil des Druckes im Lösungsmittel darstellt, der durch die Moleküle des gelösten Stoffes ausgeübt wird. Denn das würde den Gesamtdruck nach dem Gesetz von Boyle und Charles berechenbar machen[4]).

Kehren wir nun zur van't Hoffschen Gleichung zurück. Es ist seit langem anerkannt, daß diese Gleichung nur ein Grenzgesetz darstellt, das um so mehr gültig wird, je mehr sich die Konzentration der Lösung dem Werte Null nähert. Um die Beziehung für kon-

[1]) Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, Viewegs Verlag, Braunschweig 1906.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 397 u. 549; 1910.

[3]) Nature **60**, 461; 1897.

[4]) Cf. Washburn, Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 549; 1910.

zentriertere Systeme zu finden, haben verschiedene Forscher verschiedene Wege eingeschlagen. Hondius Boldingh[1]) und van Laar[2]) sowie Lewis[3]) haben sich zu ihrer Ableitung auf das Gibbssche thermodynamische Potential und verwandte Funktionen gestützt. Die Anwendung derselben bietet bei Lesern, deren Bildung und Neigung an den Gebrauch der Potentialfunktionen nicht gewöhnt sind, was wir heute noch immer leider von den Chemikern, für die ja vorliegendes Buch bestimmt sein soll, sagen müssen, leicht einige Schwierigkeit, und so will ich an dieser Stelle mich der vielleicht leichter faßlichen Darstellungsart von E. Washburn bedienen, dessen Verdienst es ist, der Allgemeinheit die Theorie ohne Anwendung des thermodynamischen Potentials, wie er sagt, „in osmotischer Sprache" oder, wie er meint, richtiger in der „Sprache der kolligativen Eigenschaften" mundgerecht gemacht zu haben.

Die Tatsache, daß in der van't Hoffschen Gleichung sich der osmotische Druck nur der Grenze nähert, wenn sich die Konzentration der Lösung dem Wert Null nähert, drückt Washburn dadurch aus, daß er sie in Form einer Differentialgleichung schreibt:

$$d\pi = \frac{dx}{(1-x)} \frac{RT}{V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

und da

$$d(1-x) = -dx$$

ist, wird

$$d\pi = -\frac{RT}{V} \cdot \frac{d(1-x)}{(1-x)} = -\frac{RT}{V} d\ln(1-x) \quad . \quad . \quad (12)$$

Es zeigt dies, daß bei der Anwendung auf verdünnte Lösungen der Umstand nicht erkannt wurde, daß wir mit wahren Differentialgleichungen gearbeitet haben. Um zu konzentrierten Lösungen überzugehen, haben wir nichts anderes zu tun, als die Gleichung zu integrieren, wodurch wir erhalten:

$$\pi = -\frac{RT}{V} \ln(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

welche Gleichung von van Laar bereits früher abgeleitet worden war. Jedoch auch diese Gleichung genügt nicht ganz streng für den Uebergang zu konzentrierten Systemen. Einmal ändert sich das Molekular-

[1]) Diss. Amsterdam 1893, **5**, 57.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 464.
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 668—683.

volumen des Lösungsmittels mit dem osmotischen Druck. und es gilt die Beziehung:

$$V = V_0(1-\beta\pi) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

wo V_0 das Molekularvolumen des reinen Lösungsmittels unter dem Normaldruck P und β sein Kompressibilitätskoeffizient ist. Setzt man die Werte für V in die obige Differentialgleichung ein, so erhält man in integrierter Form folgende Gleichung für den osmotischen Druck:

$$\left(\pi - \frac{1}{2}\beta\pi^2\right) = -\frac{RT}{V_0}\ln(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

eine Beziehung, welche von Lewis[1]) abgeleitet wurde. Hingegen fehlt in dieser Formel ein zumindest ebenso wichtiges Glied, wie das sich auf den Kompressibilitätskoeffizienten beziehende, welches die gegenseitige Einwirkung der Komponenten der Lösung aufeinander ausdrückt. Unter gleichzeitiger Vernachlässigung des Kompressibilitätskoeffizienten hat Hondius Boldingh[2]) die Gleichung:

$$\pi = \frac{-RT\ln(1-x) + ax}{V_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

im folgenden Jahr van Laar[3]) die Gleichung:

$$\pi = \frac{-RT\ln(1-x) - \alpha x^2/(1+rx)^2}{V_0} \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

abgeleitet, wo ax bzw. $-\alpha x^2(1+rx)^2$ Korrektionsglieder sind, in denen a bzw. α Größen darstellen, die nach der Molekulartheorie von van der Waals die gegenseitige Einwirkung der Komponenten eines Gemisches ausdrücken, und $r = \frac{b_2}{b_1} - 1$ ist, wo b_1 und b_2 die van der Waalsschen Volumkonstanten von Lösungsmittel und gelöster Substanz bedeuten.

Wir werden mit dem Ausdruck $-\frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}$ noch oft zu operieren haben, und wegen seiner Bedeutung sei hier zunächst auf die einschlägige Stelle, Kap. IV, 3, Gleichung 25 und 29, verwiesen.

Der strenge Ausdruck, der gleichzeitig Molekularattraktion und Kompressibilität berücksichtigt, ist gegeben durch die allgemeine Gleichung:

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 668—683; 1908.
[2]) Diss. Amsterdam 1903, S. 57.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 629; 1908.

$$\pi + \frac{1}{2}\beta\pi^2 = -\frac{1}{V_0}\left[RT\ln(1-x) + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}\right]^{1)} \quad . \quad (18)$$

aus der man durch Vernachlässigung von β zur van Laarschen Beziehung und durch Vernachlässigung von α zur Lewisschen Beziehung gelangt. Wir haben es ebensowohl bei dem Boyleschen Gasgesetz wie bei der van't Hoffschen Formel für den osmotischen Druck mit Grenzgleichungen zu tun, die sich aus allgemeineren Formeln ableiten lassen unter der Voraussetzung, daß unter gewissen Bedingungen gewisse Glieder vernachlässigt werden, im ersten Fall, wenn a und b gegen p und v klein sind, im zweiten Fall die Konzentration in ihrem Wert gegen Null konvergiert.

Hieraus geht hervor, daß alle anderen Erklärungsversuche, weshalb z. B. eine Lösung um so mehr von den Gleichungen sehr verdünnter Lösungen abweicht, je konzentrierter sie ist, etwa durch Annahme von der entsprechend großen Zahl von Additionsverbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff mit der geeigneten Zusammensetzung oder Einführung einer genügend großen Zahl neuer Konstanten, so lange bis das Experiment mit der Formel für verdünnte Lösungen stimmt, schlechterdings als Gewaltmaßregeln anzusehen sind. Treffend zieht Washburn[2]) den Vergleich, daß solche Versuche einigermaßen dem Versuch ähneln, zu erklären, weshalb der Sinus eines Winkels, der für genügend kleine Winkel dem Winkel gleich ist, von diesem immer um so mehr abweicht, je größer der Winkel wird. Ein Versuch, entsprechende Konstanten und neue Annahmen einzuführen, damit eine Formel aufgestellt werden könne, in der immer der Sinus eines Winkels dem Winkel gleich wird, würde nur belächelt werden.

Etwas anderes ist es jedoch, wenn wir Abweichungen von den allgemeinen strengen Gesetzen beobachten. Hier hat die chemische Theorie einzusetzen, hier erscheint der Schluß auf eine Aenderung der Molekülzahl erlaubt und damit die Erklärung dieser Abweichungen durch chemische Einwirkung der Komponenten, also Assoziation oder Dissoziation vorhandener Komplexe, berechtigt.

4. Chemische Zustandsgleichungen.

Es fehlt natürlich nicht an Annahmen, welche, ohne die Grundlagen der van der Waalsschen Theorie zu verändern, allen Anomalien,

[1]) van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 629—632; 1908.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 543; 1910.

implizite der durch die van der Waalssche Theorie gegebenen, durch Aenderung der chemischen Konstitution der Stoffe Rechnung tragen. Sie laufen durchwegs auf die Vorstellung der Polymerie (Assoziation z. B. hydroxylhaltiger Stoffe) hinaus. Diese Annahmen sind die Grundlagen der chemischen Lösungstheorien, die den Lösungsvorgang als solchen auf chemische Affinitätsäußerungen zurückführen, eine Ansicht, die auf Kopp, Guldberg und Waage[1]) zurückreicht, von vielen hervorragenden Forschern[2]) vertreten wurde und nach der die Lösungen demgemäß zum allergrößten Teil als lose Verbindungen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aufzufassen sind. In neuerer Zeit hat Drucker[3]) diese Annahme weiter entwickelt. Er meint, daß man bei Gasen für grobe Anomalien, die schon bei kleinen Drucken auftreten (Essigsäure, Stickstoffperoxyd), chemische Veränderung (Polymerie) angenommen hat, für kleinere Abweichungen dagegen, wenn kein direkter Nachweis chemischer Veränderungen vorliegt, die Grenzgleichung $pv = RT$ durch die van der Waalssche Gleichung ersetzt habe. Bei Flüssigkeiten habe man ganz auf das Grenzgesetz verzichtet. Treten bei diesen wie etwa bei hydroxylhaltigen Stoffen Abweichungen auch von der van der Waalsschen Formel auf, so schreibe man ihnen außerdem abnorme Konstitution zu.

Drucker betont nun, daß es zulässig sei, eine beliebige, ganz allgemeine Zustandsgleichung aufzustellen und eine jede Abweichung von dieser durch chemische Abnormität zu erklären. Man muß zu diesem Zweck all das, was durch die Größen a und b der van der Waalsschen Gleichung ausgedrückt wird, als Erscheinungen chemischer Art auffassen. Von diesem Standpunkt ausgehend, würden also die Abweichungen vom Gasgrenzgesetz sich auf eine Ursache zurückführen lassen und nicht auf zwei, nämlich:

1. die gravitative Molekularattraktion, der die van der Waalssche Gleichung gerecht wird,

2. die Assoziationserscheinungen.

In Anwendung zunächst auf Gase führt Drucker aus, daß stets das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz und das Daltonsche Summengesetz gelten würden. Unter gleichzeitiger Festhaltung von Avogadros Prinzip wäre dann zu sagen: Wenn ein Stoff bei

[1]) Siehe Walden, Die Lösungstheorien und ihre geschichtliche Aufeinanderfolge. Diese Sammlung **15**, 403.

[2]) Vgl. Mendelejeff, Grundl. d. Chem. S. 119—122, Leipzig 1892. Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 331—380.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 616—636; 1910.

gegebener Konstitution einen anderen Druck zeigt, als nach seiner chemischen Formel anzunehmen ist, ist er als ein Gemisch verschieden hoher Polymerer aufzufassen. Unter dieser Voraussetzung gilt die Beziehung:

$$pv = RT\Sigma n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Σn ist eine Summe von Molzahlen und gegeben durch:

$$\Sigma n = n_1 + n_2 + \ldots n_m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Diese Formel gilt für ein Gemisch normaler Gase, die keiner gegenseitigen Einwirkung unterliegen. Tritt eine solche auf, besteht das Gemisch aus Polymeren und stellt sich das Gleichgewicht sofort ein, so gelten für die Konzentrationen der einzelnen Molgattungen:

$$\left.\begin{aligned} c_2 &= k_2\, c_1^{\,2} \\ c_3 &= k_3\, c_1^{\,3} \\ &\ldots\ldots \\ c_m &= k_m\, c_1^{\,m} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

und es wird:

$$\frac{p}{RT} = \Sigma c = c_1 + k_2 c_1^{\,2} + k_3 c_1^{\,3} + \ldots\ k_m c_1^{\,m} \quad . \quad . \quad (22)$$

Diese Formel steht in einer engen mathematischen Beziehung zu den S. 27 erwähnten Formeln 4 und 5 von Thiesen und Kamerlingh Onnes. Ein wesentlicher Unterschied liegt nur darin, daß die Koeffizienten k_2, k_3, . . ., k_m immer positiver Natur sein müssen.

Brechen wir beim vierten Glied ab, so geht die Beziehung 22 über in

$$c_1 = \Sigma c - k_2(\Sigma c)^2 + (2k_2^{\,2} - k_3)(\Sigma c)^3 + [5(k_2^{\,3} + k_2 k_3) - k_4](\Sigma c)^4 \quad (23)$$

Für Dämpfe von Methylalkohol läßt sich bei 120° Σc ausdrücken durch:

$$\Sigma c = c_1 + 0{,}42\, c_1^{\,2} + 3{,}4\, c_1^{\,4}$$

d. h. es liegt Di- und Tetramerie vor.

Bei höheren Drucken kommt man aber auch aus mit der Formel:

$$\Sigma c = c_1 + 2{,}0\, c_1^{\,3}$$

die mit Trimerie rechnet.

Diese Beziehungen überträgt Drucker auch auf Flüssigkeiten.

Die Anwendung dieser Assoziationstheorie auf Flüssigkeiten wird gleichbedeutend mit der Annahme, daß eine Flüssigkeit ganz allgemein a priori nicht aus einfachen Molen besteht, sondern daß eine große Zahl verschiedener Komplexe in ihr enthalten sind. Unter Beibehaltung der

für Gase gemachten Grundannahmen ergibt sich, daß bei gleicher Temperatur die Gleichgewichtskoeffizienten k für Flüssigkeit und Dampf identisch sein müssen. Wenn nun die Flüssigkeit mit ihrem Dampf koexistiert, so müssen zwischen den Partialkonzentrationen $c_1 c_2 \ldots$ im Dampf und $C_1 C_2 \ldots$ in der Flüssigkeit Gleichgewichtsbeziehungen bestehen. Für die einzelnen Molgattungen nimmt Drucker nun Gültigkeit des Henryschen Gesetzes an und schreibt:

$$c_1 = \varkappa_1 C_1 \qquad c_2 = \varkappa_2 C_2 \qquad c_m = \varkappa_m C_m$$

Verfasser leitet nun für die gegenseitige Beziehung zwischen den Werten von $\varkappa$ mit Hilfe der Beziehung 21 ab:

$$\varkappa_1 = | \quad \varkappa_2 = \sqrt[3]{\varkappa_3} \ldots \sqrt[m]{\varkappa_m}$$

Es ergeben sich also aus einem $\varkappa$ alle Werte.

Die Summe ΣC, die der Flüssigkeit entspricht, dürfte nicht kleiner sein als Σc des Dampfes. Die flüssige Masse kann nur zu einem sehr kleinen Teil aus den Monomeren bestehen, weil sie viel weniger kompressibel ist, als der Dampf. Es müssen also relativ hohe Konzentrationen hoher Komplexe in ihr bestehen, während beim Dampf das nicht der Fall ist. Sind aber die hohen $\varkappa$ kleiner als 1, so muß auch $\varkappa_1 < 1$ sein.

Drucker kommt demnach zum Schluß, daß eine Flüssigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen als eine verdünnte Lösung des monomeren Teiles in einer großen Masse komplexer Substanz aufzufassen ist. Hierbei darf aber nicht geschlossen werden, daß die Konzentration aller höheren Polymeren größer sein müßte als die der niedrigeren, denn die Masse eines hohen Komplexes kann zwar viel größer sein als die des monomeren Teiles, aber sein Molekulargewicht ist es auch. Mithin kann der Quotient beider, die Molzahl, kleiner sein als bei niedrigen Polymeren, also auch die molekulare Konzentration. Ein Beispiel erörtere dies:

Wäre z. B. im flüssigen Wasser ein Komplex 1000 H_2O vorhanden, so könnte seine Konzentration höchstens $\frac{1000}{18000} = 0{,}055$ Mol Lit betragen. Bestände das Wasser aber zu $^3/_4$ aus diesem und zu $^1/_4$ aus einem dekameren $10\,H_2O$, so würden die entsprechenden Konzentrationen $\frac{750}{18000} = 0{,}042$ bzw. $\frac{250}{180} = 1{,}4$ Mol Lit betragen.

Es werden also mittlere Komplexe die höchsten Konzentrationen haben. Dies steht mit der Eötvös-Ramsay-Shieldsschen Be-

ziehung in Widerspruch, nach welcher flüssige Stoffe im normalen Falle monomolekular, im Ausnahmefall di- oder trimolekular sein können. Verschiedene Ableitungen dieser Regel involvieren behufs Berechnung der Molekulargrößen die van der Waalssche These, daß Flüssigkeiten als Dampf und als Flüssigkeit gleiche Molgröße haben. Drucker meint nun, daß man zur Konstanz der Eötvösschen Koeffizienten kommen kann, wenn nur die Konzentrationsverhältnisse gleicher Komplexe in beiden Phasen sich mit der Temperatur in gleichem Maße ändern. Es braucht dann keine der beiden Phasen monomer zu sein, wie man es für gewöhnlich annimmt.

Was nun den Binnendruck anlangt, so treten in der Druckerschen Zustandsgleichung an Stelle der mechanischen Attraktion des Binnendrucks die chemischen Affinitätskoeffizienten. Es sind dies eben zwei verschiedene Namen für ein und dieselbe Sache, und die Neigung, ein und dasselbe verschieden ausdrücken zu wollen, gehört in das Gebiet der philosophischen Spekulationen, die ja bekanntlich stark der Mode unterworfen sind, ein Gesichtspunkt, von dem aus wir naturgemäß sachlich nichts gegen die Druckerschen Spekulationen einwenden können.

Wenn wir in den Attraktionskräften das Spiel chemischer Affinität sehen, so ist der Ersatz des Ausdruckes $\frac{a}{v^2}$ durch chemische Affinitätskräfte erklärlich; weniger gut ist ein solch voller Ersatz von b denkbar, was auch Drucker zu fühlen scheint, indem er in seiner klassischen, stets für den nötigen Vorbehalt sorgenden Art die Einführung einer Volumkorrektur φ als nötig oder zweckmäßig in das Bereich der Möglichkeit setzt, wodurch seine Zustandsgleichung übergehen würde in:

$$p(v - \varphi) = RT\Sigma n.$$

Der Ersatz der Attraktionskräfte durch chemische Affinitätsäußerungen in weiterer Valenzbetätigung hat für den Chemiker unzweifelhaft etwas Bestechendes.

Betrachten wir das gegenseitige Verhalten zweier Stoffe, so ist es eine bekannte Tatsache, daß sich zwei Stoffe um so leichter und um so fester verbinden, je verschiedenartiger sie sind, sich dagegen um so besser lösen, je ähnlicher sie sind.

Wie Verfasser und R. Ehrlich[1]) ausführten, „müssen wir in binären Mischungen auch zweierlei Arten von Affinitätskräften an-

[1]) Monatsh. f. Chem. 28, 831; 1907.

nehmen; solche, die Bildung von Verbindung bewirken, und solche, die in ihrer Wirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff Grund des Lösungsvorganges als solchem sind". Diese damals ausgesprochene Ansicht deckt sich mit der Annahme „homöopolarer und heteropolarer" Verwandtschaftskräfte, eine Bezeichnung, wie sie von Abegg, dem Meister treffender Kennworte, inauguriert wurde.

Die Betätigung homöopolarer Verwandtschaftskräfte, die zwischen chemisch ähnlichen Stoffen in den Vordergrund tritt, dürfte unter relativ geringer Energieänderung vonstatten gehen, demgemäß wenig temperaturvariabel sein und, wenn überhaupt, zu sehr lose gebundenen Komplexen führen, so lose, daß eben die chemische Bindung in einer bloßen Molekularattraktion zur Geltung kommt, und daß bei diesen losen Verbindungen ein begrenztes stöchiometrisches Verhältnis der Komponenten nicht zu erwarten sein wird.

Wir dürften es also im Grenzfalle mit jenen Einflüssen zu tun haben, denen die van der Waalssche Zustandsgleichung gerecht wird, zumindest das Glied $\frac{a}{v^2}$, und die jene früher erwähnten geringeren Abweichungen additiver Eigenschaften bedingen.

Es wird also in chemischem Sinne eine allgemeine Zustandsgleichung von vornherein auf homöopolare Valenzbetätigung Rücksicht zu nehmen haben, was eben seitens van der Waals' intuitiv geschehen ist.

Die Betätigung heteropolarer Verwandtschaftskräfte, die um so stärker hervortreten und mit um so größeren Energieänderungen verbunden sein werden, je verschiedenartiger die beiden Stoffe sind, führt zu Verbindungen nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen, und in solchen Fällen werden wir erst im eigentlichen Sinne des Wortes von Aenderung der Molzahl sprechen dürfen. Ich möchte Wert darauf legen zu betonen, daß sich neben der heteropolaren Valenz die homöopolare zu größeren oder geringeren Bruchteilen immer betätigen wird; nur sind die durch letztere bewirkten Energieänderungen im Verhältnis zu den durch erstere bewirkten klein und gegebenenfalls zu vernachlässigen. Das oben Gesagte bedeutet nur zwei Grenzfälle, und es ist bereits von E. Bruni[1]) hervorgehoben worden, daß zwischen beiden Arten der Affinität und chemischen Bindung wohl keine schroffe Trennung, sondern eine allmähliche Abstufung vorhanden sein wird, eine Abstufung, wie wir sie ja fast immer bei Klassifizierung von

[1]) „Feste Lösungen und Isomorphismus", Leipzig 1908.

chemischen Systemen finden, beispielsweise bei der Einteilung in molekulardisperse und kolloidale Systeme.

Hier setzt nun Druckers Versuch der Aufstellung einer Zustandsgleichung ein, der im Hinblick auf das Vorhandensein von Abstufungen zwischen beiden besprochenen Grenzfällen keinen Unterschied macht zwischen heteropolarer und homöopolarer Valenz und jede Affinitätsäußerung unter einem Gesichtspunkt zusammenfaßt. Die Unvollkommenheit seiner Theorie scheint mir eben darin zu liegen, daß die Annahme des Boyleschen Gesetzes als Grundgleichung willkürlich erscheint und nach oben Gesagtem nicht jede Affinitätsäußerung mit einer Aenderung der Molekülzahl verbunden sein muß, was ich für wesentlich erachte.

Wenn ich dies erwähne, so soll dies keineswegs geschehen, um etwa den Wert der in ihrer Art klassischen und mit dem nötigen Vorbehalt gemachten Darlegungen Druckers irgendwie herabzusetzen, sondern nur um zu erklären, warum ich im Hinblick auf die folgenden Darlegungen es für zweckmäßiger halte, zunächst statt der komplizierten Druckerschen Gleichung die van der Waalssche Zustandsgleichung als Grundlage zur Prüfung unserer Kardinalfrage nach normalem Verhalten der Komponenten anzusehen und sie dahin zu beantworten, daß, wenn Flüssigkeitsgemische normaler Komponenten den Bedingungen der van der Waalsschen Zustandsgleichung genügen, anzunehmen ist, daß die Komponenten im Gemisch ihre Molgrößen nicht geändert haben, sich also normal verhalten. Daß infolge der gegenseitigen Beeinflussung der van der Waalsschen Konstanten der Mischungsvorgang in diesem Falle im allgemeinen nicht ohne Energieänderung vonstatten gehen kann, wurde schon genugsam betont. Wenn in besonderen Fällen, wie wir sehen werden, dieselben nahezu Null werden, so haben wir es dann mit sog. idealen Lösungen zu tun, einem Spezialfall der normalen Lösungen. Wir werden uns daher zur Beantwortung unserer Kardinalfrage mit der Größe der Energieänderungen beim Mischungsvorgang zweier Stoffe in flüssigem Zustande zu beschäftigen haben, welche, da die Werte der äußeren Arbeitsleistungen, gegeben durch die Volumänderungen, verhältnismäßig klein sind und zunächst vernachlässigt werden sollen, in erster Linie aus dem Wert der Mischungswärme abgeleitet werden können.

IV. Die Mischungswärme binärer Systeme.

1. Allgemeine Ableitung der Formel für die Mischungswärme[1]).

Betrachten wir die Mischung von $(1 - x)$ Molen des ersten Stoffes mit x Molen des zweiten Stoffes. Für beide sowie für die Mischung gelte die van der Waalssche Zustandsgleichung, dann ist die totale innere Energie der Komponenten vor der Mischung gegeben durch:

$$(1 - x)\,E_1 = (1 - x)\,(E_1)_0 + (1 - x)\,(k_1 + R)\,T - (1 - x)\,\frac{a_1}{b_1} \quad . \quad (1)$$

$$x\,E_2 = x\,(E_2)_0 + x\,(k_2 + R)\,T - x\,\frac{a_2}{b_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Für die innere Energie des Gemisches gilt:

$$E = E_0 + \{k + [x + (1 - x)]\,R\}\,T - \frac{a}{b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hierin ist:

$$E_0 = (1 - x)\,(E_1)_0 + x\,(E_2)_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

und

$$k = (1 - x)\,k_1 + k_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

In all diesen Beziehungen bedeuten:

a und b bzw. a_1 und b_1 bzw. a_2 und b_2 die van der Waalsschen Konstanten der Mischung bzw. der reinen Komponenten.

E_0 bzw. $(E_1)_0$ bzw. $(E_2)_0$ . . . . . die Energiekonstanten der Mischung bzw. der reinen Komponenten, welche die Bedeutung der Energie beim absoluten Nullpunkt haben.

k, k_1 und k_2 . . . . . die entsprechenden spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen bei unendlicher Verdünnung.

Die Energiedifferenz

$$d\,E = (1 - x)\,E_1 + x\,E_2 - E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

[1]) In den Ausführungen ist im wesentlichen Bezug genommen auf die Darlegungen von van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 216; 1908 — **64**, 257; 1908 — **66**, 197; 1909 — **72**, 722; 1910 sowie „Sechs Vorträge über die thermodynam. Potentiale", Viewegs Verlag, Braunschweig 1906.

setzt sich zusammen aus Wärme und äußerer Arbeit. Nach dem ersten Hauptsatz ist die Vermehrung der inneren Energie

$$dE = dQ - dA = dQ - p\,dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

die Differenz aus der dem System zugeführten Wärme — diese wollen wir positiv zählen — und der vom System geleisteten äußeren Arbeit. Letztere ist bei Flüssigkeiten überhaupt, im besonderen bei normalem Verhalten der Komponenten, nur klein. Die beobachteten Volumänderungen beim Mischen normaler Flüssigkeiten betragen pro Mol höchstens der Größe nach 1 ccm = 0,001 Liter, die geleistete Arbeit also 0,001 Liter-Atmosphären = 0,024 Kalorien, ein Betrag, der gegen die Größenordnung der Fehlergrenze in der Messung der molekularen Mischungswärme fast immer zu vernachlässigen sein wird. Wir dürfen diese Energiedifferenz daher ohne weiteres gleich setzen der Mischungswärme W, die sich aus den Gleichungen 1 bis 6 ergibt, zu:

$$W = -\frac{a}{b} + (1-x)\frac{a_1}{b_1} + x\,\frac{a_2}{b_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Aus diesem Ausdruck folgt, daß allgemein beim Mischungsvorgang eine endliche Mischungswärme auch bei normalem Verhalten der Komponenten in der Mischung vorliegen muß, wenn wir die van der Waalssche Zustandsgleichung auf die binären Mischungen anwenden. Es ergibt sich auch sofort, wenn wir statt der van der Waalsschen Zustandsgleichung einfach das Boyle-Gay-Lussacsche Grenzgesetz $pv = RT$ für das gesamte Konzentrationsbereich anwenden würden, daß im Falle normalen Verhaltens $W = 0$ würde, indem alle Werte a, b, a_1, b_1, a_2 und b_2 fälschlich Null wären.

So erklärt sich also der Trugschluß, daß normalem Verhalten der Komponenten die Mischungswärme Null zukommt. Anderseits aber erklärt es sich wieder, daß z. B. beim Mischen idealer Gase, wo das Boylesche Gesetz innerhalb der Fehlergrenze der Messung gilt, keine Aenderung der Gesamtenergie eintritt, was natürlich nicht mehr der Fall wäre unter Bedingungen, bei denen nicht mehr das Boylesche Grenzgesetz sondern die van der Waalssche Zustandsgleichung gilt. Gleichwohl ist aber der Mischungsvorgang zweier idealer Gase, da er mit Diffusion verbunden ist, ein irreversibler Vorgang und mit Entropiezunahme verbunden (Gibbsches Paradoxon, siehe S. 43 ff.).

2. Der Mischungsvorgang bei idealen Phasen.

Zum Verständnis müssen wir einiges über die Entropiefunktion einschalten. Schreiben wir den zweiten Hauptsatz

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dA}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

in der Form:

$$\frac{dQ}{T} + \Delta = \frac{dA}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

wo dQ die von außen kommende Wärmezufuhr und Δ eine positive, konstante Zahl bedeutet, die sich auf den konstanten Anfangszustand bezieht und ihn charakterisiert, von dem aus wir unsere Systemänderungen betrachten, und setzen:

$$\frac{dQ}{T} + \Delta = dS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

so hat S die Bedeutung der Entropie [1]). Die Entropie ist eine Funktion, welche jeden Augenblick den inneren thermischen Zustand eines Körpers oder Körpersystems bestimmt. Sie kann außer durch die von außen zugeführte immer umkehrbar gedachte Wärme dQ auch durch innere (irreversible) Aenderungen, z. B. Aenderung in den Molekülzahlen der Komponenten eines Gemisches zufolge chemischer Reaktionen, durch Diffusion, Reibung, Strahlung usw. mit einer Menge Δ erhöht werden.

Kombinieren wir Beziehung 11 mit dem ersten Hauptsatz, Gleichung 7, S. 41, so wird:

$$T\,dS = dE + p\,dV + T\Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

---

[1]) Man kommt dazu aus der von Clausius bewiesenen Tatsache, daß der Ausdruck: $\frac{dQ}{T}$ ein vollständiges Differential ist, d. h. das Integral $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ ist die Summe aller unendlich vielen geringen Zunahmen $\frac{dQ}{T}$ von einem Anfangszustand A an bis zu einem Endzustand B, unabhängig vom Wege, auf dem man von A nach B gelangt. Deutet man nun dieses vollständige Differential durch dS an, so ist:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B dS = S_B - S_A.$$

Die Zunahme dieser angeführten Funktion S ist bei gegebenem Anfangswert S_A gegeben durch ihren Endwert S_B.

Es treten also in der Entropiefunktion Volumen und innere Energie als unabhängige Variable auf. Wird E und V unverändert gehalten, d. h. ist dE und $dV = 0$, so wird

$$(dS)_{E,V} = \Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

was ausdrückt, daß bei konstanter innerer Energie und konstantem Volumen die Entropie wohl erhöht, aber niemals erniedrigt werden kann.

Betrachten wir also den Mischungsvorgang von 1 Mol eines idealen Gases mit einem anderen.

Die totale Energie des ersten Gases E_1 ist:

$$E_1 = k_1 T + (E_1)_0 \text{ [1]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Für die Entropie S_1 der ersten Komponente, einzeln betrachtet, gilt nach obigen Gleichungen 7 u. 11

$$dS_1 = \frac{dQ}{T} + \Delta = \frac{dE_1}{T} + p\,\frac{dv}{T} + \Delta \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

und, weil wir ein ideales Gas voraussetzen, $\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$ ist

$$dS_1 = k_1 \frac{dT}{T} + R\,\frac{dv}{v} + \Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

durch Integration folgt:

$$S_1 = k_1 \ln T + R \ln v + (S_1)_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

wo $(S_1)_0$ die sog. Entropiekonstante des ersten Gases ist, in die die konstante Größe Δ einbezogen erscheint.

Betrachten wir nun nach dem Mischungsvorgang das Volumen v eines Mols des Gemisches, in dem das erste Gas die Konzentration $(1-x)$ besäße, so ist das Volumen dieser Stoffart $\frac{v}{(1-x)}$. Es gilt also für die Entropie S_1' der Mischung:

$$S_1' = k_1 \ln T + R \ln \frac{v}{(1-x)} + (S_1)_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

$$S_1' = [k_1 \ln T + R \ln v + (S_1)_0] - R \ln (1-x) \quad . \quad . \quad (19)$$

$$S_1' = S_1 - R \ln (1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Nach Vermischung ist also die Entropie der betrachteten Komponente um die (positive) Größe $-R \ln (1-x)$ vermehrt.

Vermischen wir z. B. 1 g Mol O_2 mit 1 g Mol N_2, so ist nach

[1]) Wie oben ist $(E_1)_0$ die sog. Energiekonstante, d. i. die Energie beim absoluten Nullpunkt, und k_1 die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bei unendlicher Verdünnung.

der Mischung die Entropie jeder Komponente um einen Betrag $-R\ln 0{,}5 = +R\ln 2$ vermehrt worden.

3. Diskussion der Formel für die Mischungswärme binärer Flüssigkeitsgemische.

Kehren wir nun zu unserem Ausdruck 8 für die Mischungswärme zweier Flüssigkeiten zurück, so haben wir zunächst die Frage nach dem Vorzeichen und weiter nach der Größe von W zu beantworten.

Setzen wir für a und b die auf S. 28 in Formel 6 u. 8 des Abschnittes III gegebenen Ausdrücke ein, so erhalten wir den Ausdruck:

$$W = \frac{(1-x)x}{b}\, b_1 b_2 \left(\frac{a_1}{b_1^{\,2}} - \frac{2a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Bekanntlich hat Bertholdt die Beziehung

$$(a_{1\cdot 2})^2 = a_1 \cdot a_2 \quad \text{oder} \quad a_{1\cdot 2} = \sqrt{a_1 \cdot a_2} \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

gegeben. Dagegen sind zahlreiche Bedenken geäußert worden[1]: doch scheinen sie nur insofern berechtigt, als diese Hypothese allgemein für Gemenge beliebiger Stoffe als gültig angenommen wurden. Van der Waals[2]) selbst, ein anfänglicher Gegner derselben, meint, daß sehr viele Bedenken hinwegfallen, seit erkannt wurde, daß ein großer Teil der Komplikationen, welche Gemenge zeigen, der Anomalie der Komponenten zuzuschreiben sind, und hält es für wünschenswert, bei jeder Erscheinung die Möglichkeit, daß diese Beziehung erfüllt sein kann, ins Auge zu fassen. Ist diese Beziehung nicht erfüllt, so kann jedenfalls vorausgesetzt werden, daß $a_{1\cdot 2}$ größer oder kleiner ist als $\sqrt{a_1 a_2}$, also $a_{1\cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2} \pm C$ wird.

Mit van Laar wollen wir nun annehmen, daß bei normalen Komponenten und normalem Verhalten $\pm C$ gegen $\sqrt{a_1 a_2}$ klein, also zu vernachlässigen ist, wir also schreiben dürfen $a_{1\cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}$. Wenn nicht anders, so hat von vornherein diese Annahme als Definitionsgleichung für normales Verhalten normaler Komponenten eine Berechtigung: Wir werden aber sehen, daß diese Vorstellung in der Tat der Wahrheit nahe kommt, indem ihre Anwendung inner-

[1]) Kuenen, Verdampfung oder Verflüssigung S. 95.

[2]) „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands", II. 156. Barths Verlag, Leipzig 1900.

halb der Fehlergrenzen mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Geben wir also mit van Laar für normales Verhalten normaler Komponenten die Gültigkeit der Berthelotschen Beziehung zu, so geht der Ausdruck für die Mischungswärme über in:

$$W = \frac{x(1-x)}{b} \cdot b_1 b_2 \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

oder:

$$W = \frac{x(1-x)}{b} \frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_1})^2}{b_1 b_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Setzen wir im Nenner den Ausdruck für b (Gleichung 8, Kapitel III) und multiplizieren denselben mit $\frac{b_1^2}{b_1^2}$, so erhalten wir

$$W = \frac{x(1-x)(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{\frac{[(1-x)b_1 + x b_2] b_2 b_1^3}{b_1 b_1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Setzen wir für den Beeinflussungsfaktor

$$\frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1^3} = \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

in welcher Beziehung also der bereits S. 32 (Gleichung 17) ewähnte Beeinflussungsfaktor α in der van Laarschen Beziehung für den osmotischen Druck definiert ist, und für

$$\frac{b_2 - b_1}{b_1} = r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

die gleichfalls bereits S. 32 erwähnte Beziehung, so daß $\frac{b_2}{b_1} = 1 + r$ wird, so ist

$$W = \frac{x(1-x)}{(1+r)(1+rx)} \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Es fragt sich nun, welches Vorzeichen hat W bei normalem Verhalten der Komponenten. Der erst geschriebene Faktor des Ausdruckes ist stets positiv, das Vorzeichen von W bestimmt also das Vorzeichen von α. Da in dem Ausdruck für α (26) b_1 stets positiv sein muß, der Zählerausdruck aber, da er das Quadrat einer Differenz ist, auch positiv erscheint, so wird also bei normalem Verhalten der Komponenten die Mischungswärme über das gesamte Konzentrationsbereich positiv sein müssen, d. h. im Sinne obiger Vorzeichenannahme für

W, wird beim Mischungsvorgang, wenn sich normale Komponenten in den Mischungen normal verhalten, stets Wärme absorbiert.

Im Grenzfalle ist α und damit auch W gleich Null, wenn $b_2\sqrt{a_1} = b_1\sqrt{a_2}$ oder $\frac{a_1}{b_1^2} = \frac{a_2}{b_2^2}$ wird. Van Laar hat gemeint, daß dies eintritt, wenn die kritischen Drucke der Komponenten P_{1k} und P_{2k} einander gleich sind, da bekanntlich $P_{1k} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a_{1k}}{b_{1k}^2}$ und $P_{2k} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a_{1k}}{b_{1k}^2}$ ist.

Dies wäre streng richtig, wenn a und b wahre Konstanten wären, also bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Volumen den gleichen Wert hätten, wie bei der gerade betrachteten Mischungstemperatur. Nun ändern aber a und b ihren Wert in verschiedenem, oft in entgegengesetzt gerichtetem Sinne[1]), so daß, wenn $b_2\sqrt{a_1}$ bei der kritischen Temperatur gleich $b_1\sqrt{a_2}$ ist, dies nicht auch bei der betrachteten Versuchstemperatur zu sein braucht, und umgekehrt bei der Mischungstemperatur die Mischungswärme Null werden kann auch bei nicht strenger Gleichheit der kritischen Drucke. Immerhin sind im Hinblick auf ihre relativ kleinen Werte diese Unterschiede beim Uebergang von der kritischen Temperatur zur gewöhnlichen Mischungstemperatur auf den Wert von α nicht von erheblichem Einfluß, im besonderen im Hinblick auf die Fehlergrenze des Experimentes, so daß man wohl mit van Laar sagen kann, daß bei Gleichheit der kritischen Drucke und normalen Komponenten die Mischungswärme von Null nur wenig verschieden sein wird.

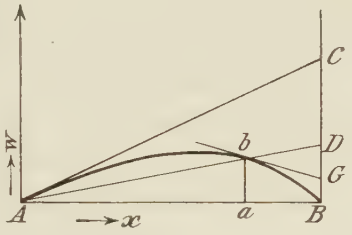
Bevor wir an die Diskussion der experimentellen Daten gehen, möge nur noch erwähnt werden, daß man aus der Mischungswärme W die differentiellen Mischungswärmen der beiden Komponenten ableiten kann.

Die differentiellen Mischungswärmen kann man aus den gemessenen Mischungswärmen W auf graphischem oder rechnerischem Wege ableiten. Es stelle z. B. in Fig. 11 die Kurve AbB die Ab-

[1]) Nach Versuchen von Hirsch, Wied. Ann. **69**, 850, 1890, z. B. an Toluol, den 3 isomeren Xylolen, Propion-, Butter- und Isobuttersäure ergab sich, daß im allgemeinen b mit der Temperatur langsam wächst, während a im allgemeinen mit der Temperatur abnimmt. Nur bei p-Xylol wird a mit der Temperatur größer. Es scheint aber auch b gegebenenfalls negative Temperaturkoeffizienten aufweisen zu können, wie es neuerdings von Theod. W. Richards (Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 617—34) für Helium nachgewiesen wurde.

hängigkeit der Mischungswärme W von der Konzentration x dar. Einer Mischung der Zusammensetzung a entspricht also die Mischungswärme a b. Diese bezieht sich auf eine Lösung von 1 Mol, die x Mole von Stoff B enthält. Die Mischungswärme für 1 Mol B in so viel A, daß daraus die Lösung a entsteht ist um $\frac{1}{x}$ mal größer, und zwar gleich B D, wenn die Gerade A b bis zur B-Achse, verlängert wird (integrale Mischungswärme). Nehmen wir die Menge von A unendlich groß an, wodurch die entstehende Lösung von A nur wenig verschieden wäre, so erhält man die Mischungswärme pro Mol B, indem man die Linie A D in die Tangente A C übergehen läßt. B C ist also die differentielle Mischungswärme von 1 Mol B mit einer unendlich großen Menge A. Ebenso erhalten wir die differentielle Mischungswärme von 1 Mol B in einer unendlich großen Menge einer Lösung von der Konzentration a durch die Tangente b G vom Wert B G. Die differentiellen Mischungswärmen werden also von Null bis B C wachsen, wenn die Konzentration der Lösung, mit der die Mischung von B stattfindet, von $x = 1$ bis $x = 0$ abnimmt. Ebenso lassen sich die differentiellen Mischungswärmen für den Stoff A ableiten.

Fig. 11.



Auf rein rechnerischem Wege ergeben sich für die differentiellen Mischungswärmen w_1 und w_2 der beiden Stoffe die folgenden Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \frac{\partial W}{\partial (1-x)} = W - x\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} \\ w_2 &= \frac{\partial W}{\partial x} = W + (1+x)\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\alpha (1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Diese differentiellen Mischungswärmen haben für weitere Betrachtungen, im besonderen für die binären Dampfdruckkurven und Schmelzlinien, eine besondere Bedeutung, weshalb ihrer hier Erwähnung getan sei.

Ferner sei noch der allgemeine Fall erörtert, daß für die Berthelotsche Bezeichung gesetzt würde:

$$a_{1,2} = \sqrt{a_1 a_2} \pm C$$

Setzen wir dies in den Ausdruck für W ein, so wird:

$$W = \frac{x(1-x)}{b} b_1 b_2 \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2 \mp \frac{x(1-x)}{b} C \quad . \quad (30)$$

Ist der Ausdruck $a_{1,2} >$ als $\sqrt{a_1 a_2}$ entspricht, so addiert sich zu dem früher abgeleiteten Ausdruck ein negatives Glied. Es ist also die positive Mischungswärme kleiner, als unter Annahme der Gültigkeit der Berthelotschen Formel berechnet wird, und bei entsprechender Größe dieses negativen Gliedes kann W Null und weiterhin negativ werden. Im Sinne der Erklärung der Attraktionskräfte als Valenzbetätigung wird dieser Fall eintreten, wenn die Valenzbetätigung im Sinne der Bildung heteropolarer Verbindung erfolgt, wo wir also besonders intensive Attraktionen der Moleküle aufeinander annehmen dürfen. Ist der Ausdruck $a_{1,2} < \sqrt{a_1 a_2}$, dann addiert sich zu dem früher angegebenen Wert der Mischungswärme ein positives Glied; die positive Mischungswärme würde größer sein, als dem definierten normalen Wert der Komponenten entspricht. Hier wäre dann an geringere Attraktionskräfte zu denken, als normalem Verhalten zukommt, also an Dissoziationen, die unter Wärmeabsorption verlaufen. Natürlich sind diese Folgerungen aus obiger Formel nur qualitativer Art auf die Vorzeichenbestimmung der Mischungswärme und zu quantitativen Schlüssen wenig geeignet, weil wir ja in den erwähnten Fällen eine gleichzeitig vonstatten gehende Aenderung der Molekülzahl in obiger Formel unberücksichtigt gelassen haben, was für die qualitative Vorzeichenbestimmung als solche jedoch ohne Einfluß sein dürfte.

4. Die Typen der Mischungswärmekurven.

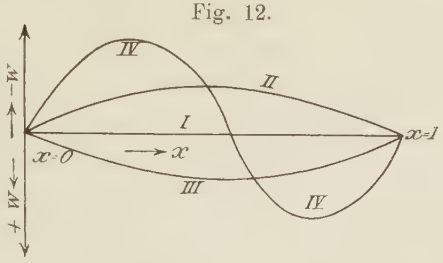
Betrachten wir nun die experimentellen Angaben über die Mischungswärmen zweier Nichtelektrolyte. Roozeboom[1]) hat als erster die Darstellung der Mischungswärmen als Funktion der Molbrüche eingeführt. Tragen wir die Molbrüche auf einer begrenzten Abszissenachse auf, die positiven (Wärmeabsorption entsprechend) nach abwärts, die negativen (Wärmeentwicklung entsprechend) nach aufwärts als Ordinaten auf, so erhalten wir nach Roozeboom drei Typen, denen ich der klassifikatorischen Vollständigkeit halber den Typus I zufügen will, bei dem im gesamten Konzentrationsgebiet die Mischungs-

[1]) Arch. néerland. sc. exact. et nat. (2) 6, 430—41.

wärme Null ist. Dann fällt die Kurve der Mischungswärme im Idealfalle zusammen mit der Abszissenachse (Fig. 12, I). Streng wird diese Forderung nach obigem nur selten erfüllt sein, und die experimentellen Daten werden sich je nach der Fehlergrenze des Experimentes mehr oder minder diesem Falle nähern. So haben z. B. E. Bose und M. Bose[1]) für die Mischungswärmen von Aethyl- und Methylalkohol sowohl bei 0° als bei Zimmertemperatur über das gesamte Konzentrationsbereich Werte gefunden, deren Abweichungen vom Werte Null innerhalb der Versuchsfehler lagen.

Der Typus II entspricht negativen Mischungswärmen (siehe II, Fig. 12) über das gesamte Konzentrationsgebiet. Roozeboom gibt als Beispiel an: die Systeme Wasser-Methylalkohol, Wasser-Alkohol, Aether-Chloroform, Aether-Benzol[2]). Der Typus III entspricht positiven Mischungswärmen über das gesamte Konzentrationsgebiet (cf. Kurve III in Fig. 12), wofür Roozeboom die Systeme: CS_2-Alkohol, CS_2-Chloroform, CS_2-Aether und Aether-Alkohol anführt. Typus IV weist positiv-negativen Verlauf auf, d. h. bei ein und demselben System ist je nach dem betrachteten Konzentrationsgebiet die Mischung mit Wärmeentwicklung oder mit Wärmeabsorption verbunden, woraus ohne weiteres folgt, daß je eine Mischung existieren muß, bei der die Mischungswärme Null ist, wofür Roozeboom als Beispiel das System Alkohol-Chloroform zitiert.

Fig. 12.



Betrachten wir diese Typen im Sinne der molekularen Konstitution der binären Gemische.

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten wird im allgemeinen nach dem früher Gesagten der Typus II realisiert sein müssen. Die Beobachtung desselben in qualitativer Richtung wird jedoch noch nicht genügend normales Verhalten normaler Komponenten charakterisieren. Dazu ist weiter notwendig, daß, wenn wir die Berthelotsche Beziehung als Einteilungsgrund annehmen, innerhalb der Fehlergrenze die nach der Formel berechnete Mischungswärme über das gesamte Konzentrationsbereich mit der experimentell gefundenen sich deckt.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 583; 1907.

[2]) Weitere Beispiele werden wir im folgenden angeben.

Ist sie kleiner, so müssen wir auf das Eintreten von chemischen Reaktionen schließen, die unter Wärmeentwicklung verlaufen. Es wird sich dann in der Regel um Bildung von exothermen Verbindungen handeln, welche die Molzahl des betreffenden Systems vermindern [1]). Von dem gegenseitigen Verhältnis der Werte der Wärmeabsorption, bedingt durch die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten als solcher, und der Wärmeabgabe infolge Bildung exothermer Verbindungen wird es abhängen, ob nur eine größere oder geringere Verminderung der berechneten positiven Mischungswärmen eintritt und die Kurve der Mischungswärme noch über das gesamte Konzentrationsgebiet positiv bleibt oder ob dieselbe in einzelnen Teilen des Konzentrationsgebietes oder über das gesamte Konzentrationsgebiet in negativen Verlauf der Mischungswärmekurven umschlägt. Andererseits wird eine Verstärkung des positiven Verlaufes über die nach der Formel berechneten Werte dann eintreten, wenn in der Mischung Reaktionen unter Wärmeabsorption verlaufen, also Bildung endothermer Verbindungen oder, was nach unseren landläufigen Begriffen in der Regel häufiger vorkommen dürfte, Zerfall assoziierter Komplexe.

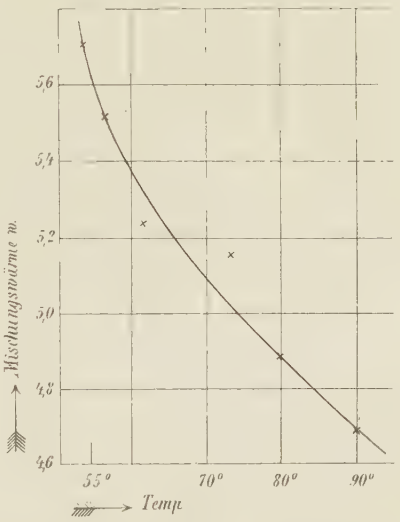
Naturgemäß können auch in diesem Falle sich nebenbei exotherme Verbindungen bilden. Aber auch dann, wie überhaupt im Falle des Auftretens einer exothermen Verbindung, wird der Verlauf der Kurve der Mischungswärme durch Kompensation zweier entgegengesetzt gerichteter Einflüsse bedingt, eines positiven, hervorgerufen durch die normale Beeinflussung der Komponenten, gegebenenfalls vermehrt durch die Wärmeabsorption bei endothermen Reaktionen, und eines negativen, bewirkt durch den Verlauf exothermer Reaktionen. Es ist klar, daß diese gegenseitige Kompensation eventuell dazu führen kann, daß die Mischungswärme Null wird, was für eine bestimmte Konzentration immer im Falle des Typus IV realisiert erscheint. Es kann aber auch dazu führen, daß zufälligerweise innerhalb der Fehlergrenze des Experiments über das gesamte Konzentrationsgebiet die gegenseitige Kompensation zum Wert Null der Mischungs-

[1]) Theoretisch möglich ist natürlich auch der Fall, daß es sich um den Zerfall assoziierter Komponenten handelt, der unter Wärmeentwicklung erfolgt. Dieser Fall wird aber nach unseren bisherigen Erfahrungen und für die landläufigen Begriffe der Chemiker kaum häufig auftreten. Van Laar (Zeitschr. f. phys. Chem. 72, 723) stützt sich auf einen solchen Fall gelegentlich der Diskussion negativer Flüssigkeitskurven und gibt hiermit seinen chemischen Gegnern eine billige Handhabe. Ich will diesen Fall im Hinblick auf seine Seltenheit für weitere Diskussionen zunächst ausschalten und mich mit dem Hinweis begnügen, daß er nicht unmöglich ist.

wärme führt. Wie gesagt ist das nur ein Zufall, der vielleicht, wie wir noch sehen werden, beim obenerwähnten System Methylalkohol-Aethylalkohol realisiert sein dürfte. Diese Ueberlegung verdient auch deshalb Erwähnung, weil sie zeigt, daß die Möglichkeit vorliegt, daß auch aus anderen Gründen der Typus I realisierbar erscheint als nur im Falle idealer Lösungen in oben definiertem Sinne, wo bei normalem Verhalten normaler Komponenten über das gesamte Mischungsgebiet die Mischwärmen Null werden, weil $b_2 \sqrt{a_1} = b_1 \sqrt{a_2}$ ist, eine Möglichkeit, auf die in der Polemik zwischen van Laar und Dolezalek[1]) leider nicht Rücksicht genommen wurde.

Halten wir daran fest, daß viele Kurven der Mischungswärme, seien sie positiv oder negativ, solche Kompensationskurven sind, infolge gegenseitiger Kompensation von Wärmeerscheinungen entgegengesetzten Vorzeichens, bedingt durch Zerfall oder Bildung von exothermen Komplexen, so muß mit steigender Temperatur die Konzentration derartiger Komplexe in den Mischungen geringer werden.

Fig. 13.



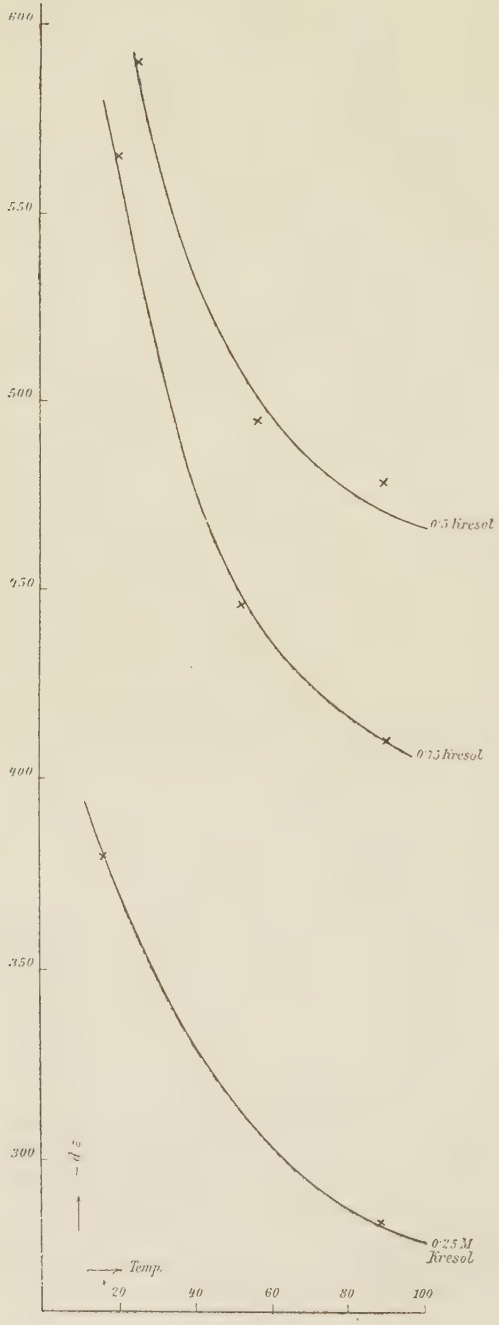
Mit steigender Temperatur werden also die isothermen negativen Kurven der Mischungwärme (Typus III), die durch Ueberwiegen der Bildungswärmen der chemischen Verbindungen bedingt sind, immer weniger negativ werden, und schließlich im Grenzfall, wenn die Konzentration der Verbindung sich der Null nähert, müssen sie in positive umschlagen, wobei naturgemäß gegebenenfalls auch Typus IV durchlaufen werden kann.

Anderseits müssen stark positive Kurven, die wir auf Zerfall assoziierter Moleküle bei isothermer Mischung zurückgeführt haben, immer weniger positiv werden und sich einem positiven Grenzwert nähern, wie er dann schließlich normalem Verhalten der Komponenten bei der betrachteten Grenztemperatur entspricht.

Die Grenzwerte der Mischungswärmen, denen wir uns nähern

[1]) Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 40; 1913.

Fig. 14.



und die erreicht würden, wenn sich mit steigender Temperatur die beiden Gemische normalem Verhalten nähern würden, hätten also stets positive Vorzeichen (Wärmeabsorption) und würden nur im Grenzfall streng Null, wenn

$$b_2 \sqrt{a_1} = b_1 \sqrt{a_2}$$

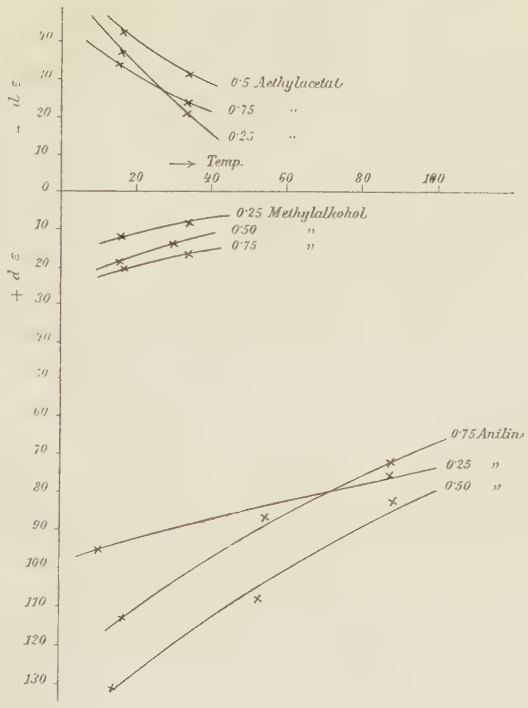
bei der betreffenden Temperatur wäre.

In der Tat beobachtet man auch, daß sowohl positive als negative Mischungswärmen im Sinne obiger Ausführungen mit steigender Temperatur kleiner werden, also gegen einen Grenzwert, und zwar einen positiven, konvergieren. Die Fig. 13, 14 und 15 zeigen einige Beispiele dieses Verhaltens. In dem System m-Kresol-Anilin[1]) und dem System m-Kresol-o-Toluidin dürfen wir die Existenz äquimolarer Verbindungen in flüssigem Zustand vermuten, da die Existenz sich aus dem Zustandsdiagramm ergibt; im System Aethylazetat-Trichlorazetat ist die Existenz einer Verbindung auf Grund der starken negativen Wärmetönung sehr wahrscheinlich.

[1]) R. Kremann, Monatshefte f. Chem. **27**, 91, 1906.

In dem System Nitrobenzol-Anilin und im System Methylalkohol-Propylalkohol, in denen eine (Anilin) bzw. beide Komponenten assoziiert sind, ist isothermer Zerfall der Komponenten in den Mischungen zu vermuten, der um so weniger ins Gewicht fällt, je höher die Mischungstemperatur ist, weil ja bei höherer Temperatur die Konzentration der assoziierten Komplexe, falls sie exotherm sind, a priori geringer sein wird. Fig. 13 zeigt die Abnahme der negativen Mischungen einer äquimolaren Mischung von Anilin und Phenol[1]) bezogen auf 1 g Mischung, Fig. 14 die Abnahme der negativen Mischungswärme des Systems m-Kresol-o-Toluidin[2]), Fig. 15 die Abnahme der negativen Mischungswärme des Systems Aethylazetat-Trichlorazetat sowie die Abnahme der positiven Mischungswärme des Systems Nitrobenzol-Anilin sowie Methylalkohol-Propylalkohol für Mischung je dreier verschiedener Konzentrationen. Aus den graphischen Darstellungen ergibt sich mit gewisser Annäherung das oben Ausgeführte.

Fig. 15.



Wir sehen also, daß der Typus der Kurve der Mischungswärme, wenn nicht normales Verhalten normaler Komponenten vorliegt, vollständig beeinflußt werden kann von den Temperaturbedingungen, unter denen wir die isothermen Mischungswärmekurven untersuchen. Es ist das Verdienst Boses, durch seine Untersuchungen über die Mischungswärme der binären Systeme von Wasser einerseits und Methyl-, Aethyl-

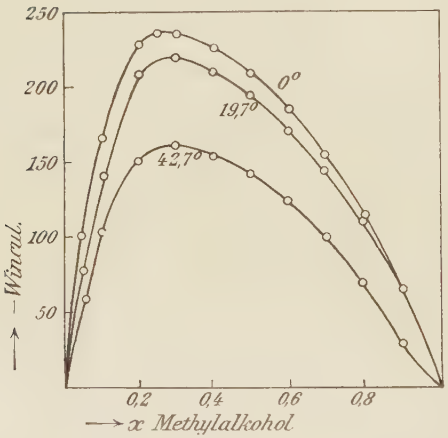
[1]) Nach R. Kremann und F. Pilch, Monatsh. f. Chem. **31**, 203, 1910.

[2]) Nach R. Kremann und K. Meingast und F. Gugl, Monatsh. f. Chem. **35**, 1235.

und Propylalkohol anderseits gezeigt zu haben, wie sich bei einem und demselben System der Kurvenverlauf der Mischungen mit der Temperatur ändert und bei ein- und demselben System, je nach der betrachteten Temperatur, negativer, negativ-positiver oder positiver Kurvenverlauf eintritt. Fig. 16, 17 und 18 gibt die Abhängigkeit der Mischungswärme von der Konzentration der drei oben erwähnten, von Bose untersuchten Systeme bei verschiedenen Temperaturen wieder[1]). In allen drei Fällen liegen Systeme vor, in denen beide Komponenten assoziiert sind.

Im System Wasser-Methylalkohol (Fig. 16) bleibt im gesamten untersuchten Temperaturbereich 0—42° die Mischungswärme negativ, doch sehen wir deutlich die Abnahme der Mischungswärme mit steigender Temperatur im gesamten Konzentrationsgebiet in Uebereinstimmung mit dem früher Gesagten. Im System Aethylalkohol-Wasser (Fig. 17) werden mit steigender Temperatur die Werte der negativen Mischungswärmen besonders auf der alkoholreichen Seite immer kleiner, und die Kurve der Mischungswärme bei 74° ist bereits negativ-positiv (negativ auf der wasserreichen, positiv auf der alkoholreichen Seite). Die Neigung zu dieser Aenderung zeigt sich übrigens schon bei tieferer Temperatur, indem die Kurven auf der alkoholreichen Seite Inflexionspunkte aufweisen. In viel stärkerem Maße ist dies schon beim System Wasser-Propylalkohol ausgeprägt, bei welchem bei 21° bereits $^3/_5$ der Mischungswärmekurve positiv, und $^2/_5$ negativ sind. Die Neigung, in einen negativ-positiven Kurventypus überzugehen, ist übrigens auch beim System Wasser-Methylalkohol bei der 42,7° entsprechenden Mischungswärmekurve durch den deutlichen Inflexionspunkt bei etwa 0,85 Methylalkohol angedeutet. Ganz ähnliche Verhältnisse in bezug auf die Aenderung der Mischungswärme mit

Fig. 16.



[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 583 und Gött. Nachr. math.-naturw. Kl. 1906, 277, 309, 335.

der Temperatur findet F. Schwers[1]) beim System Glykol-Wasser. Es ist also zu erwarten, daß für diese Systeme, bei noch höherer Temperatur, bei welcher der experimentellen Realisierung infolge der relativ hohen Dampfdrucke der Komponenten Schwierigkeiten im Wege stehen, alle Kurven positiv würden. Beim System Wasser-Propylalkohol zeigt sich dies deutlich, indem bei 79° auch auf der wasserreichen Seite der Anfang der Mischungswärmekurve positiv ist. Thomson hat, wie Bose[2]) ausführt, anknüpfend an die Bestimmungen von Page und

Fig. 17.

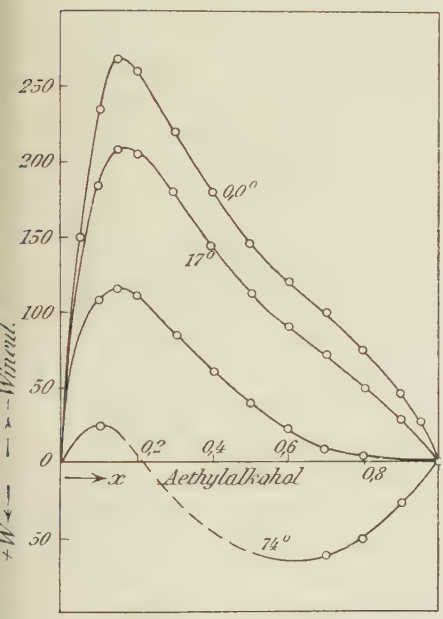
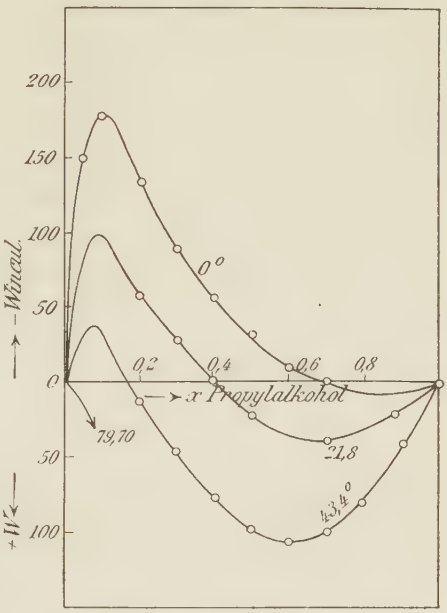


Fig. 18.



Dupré[3]) über die spezifische Wärme von Wasser-Alkoholgemischen, auf Grund des Satzes, daß die Abweichung der spezifischen Wärme von der Mischungsregel den mit entgegengesetztem Vorzeichen genommenen Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme ergibt, berechnet, daß beim oder in der Nähe des Siedepunktes der Wasser-Alkoholmischung (gemeint Aethylalkohol) die Mischungswärme gegen Null konvergiert.

Thomson fügt hinzu, daß das Zusammenfallen der Temperatur,

[1]) Bull. Acad. Roy. belg. 833; 1908.
[2]) Phys. Zeitschr. **7**, 503; 1906.
[3]) Phil. Trans. **1869**, 591.

bei der die Mischungswärme Null wird, mit dem Siedepunkt nur ein zufälliges ist. Aus Boses Versuchen geht hervor, daß in der Tat Thomsons These bei Wasser-Aethylalkohol nur in roher Annäherung gilt, bei anderen Wasser-Alkoholmischungen versagt, indem wir hier beobachten, daß noch unter dem Siedepunkt, je nach dem Konzentrationsbereich, die negative in eine positive Wärmetönung umschlägt. Daß mit dem Uebergang zu positivem Kurvenverlauf Uebergang zu normalem Verhalten der Komponenten vorliegt, dürfen wir durchaus nicht behaupten, zumal ja die Komponenten assoziiert sind. Wir können nur schließen, daß in allen drei Systemen in der Mischung einmal exotherme chemische Verbindungen vorliegen, worauf die negative Wärmetönung hinweist, sowie assoziierte Komplexe der Komponenten neben Einzelmolekülen derselben, die bei der isothermen Mischung nach der Gleichung der Reaktionsisotherme zerfallen. Der Temperaturkoeffizient des Zerfalles der chemischen Verbindung mit steigender Temperatur wird jedenfalls ein größerer sein, als der des Zerfalls der assoziierten Moleküle der Komponenten, so daß bei niederer Temperatur die hier sicherlich ins Gewicht fallende Bildung der Verbindungen (Hydrate) den Kurvenverlauf bestimmt, bei höherer Temperatur dagegen, wo die Konzentration der Verbindung erheblich kleiner ist, der isotherme Zerfall der assoziierten Komplexe der Komponenten in der Mischung. Wohl ist denkbar, daß bei endlich hoher, über dem Siedepunkt liegender Temperatur die eventuell unter Druck gemessenen Mischungswärmen wieder geringere über das gesamte Konzentrationsgebiet positive Wärmetönung nur mehr von der Größe zeigen, wie sie eben normalem Verhalten der Komponenten entspricht.

Und hier noch ein Wort über die Alkoholhydrate, die ein ganzes Kapitel in der Theorie der Lösungen darstellen, insbesondere die Hydrate des Aethylalkohols.

5. Die Hydrate des Aethylalkohols.

Zu deren Nachweis hat man eine Reihe von Eigenschaftskurven untersucht und aus der Lage des Maximums der Abweichung von den nach der Mischungsregel berechneten Eigenschaftswerten auf die Zusammensetzung der Verbindung geschlossen. Dieses Maximum lag nun, wie es bei einem so komplizierten System naturgemäß nicht wundernehmen darf, für verschiedene Eigenschaften bei verschiedenen Konzentrationen. So zeigt die innere Reibung von Alkohol-Wasser-

gemischen nach Graham[1]) bei 20° ein Maximum bei 46% Alkohol entsprechend dem Hydrat $C_2H_6O \cdot 3H_2O$. Schon Novak[2]) wies nach, daß dieses Maximum sich mit der Temperatur verschiebt, um bei 0° und 60° bei 36 bzw. 60% Alkohol zu liegen. Mendelejeff[3]) beobachtete, daß das Maximum der Kontraktion bei einer Zusammensetzung $C_2H_5O \cdot 3H_2O$ liegt.

Dupré und Paye[4]) fanden die größte Abweichung vom Mittelwert der thermischen Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit bei 40%igem Alkohol. Für spezifische Wärme, Siedepunkt und Kapillarität liegt nach genannten Autoren die maximale Abweichung sowie das Maximum der Wärmeentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur und nach Pfeifer[5]) das Maximum des Leitvermögens der Alkohol-Wassermischungen rund bei 30% Alkohol, was einem Molbruch von rund 0,2 Alkohol, also einem Hydrat $C_2H_5OH \cdot 4H_2O$ entsprechen würde. So hat die Geschichte der Alkohol-Wassergemische eine Reihe von Hydraten verschiedener, oft abenteuerlichster Zusammensetzung gekannt, je nach der Eigenschaftskurve, die als konstitutionsbestimmend angesehen wurde.

Noch schärfere Kritik muß jedoch geübt werden an den Versuchen, aus den Unstetigkeiten der Differentialquotienten einer Eigenschaft, d. i. der Aenderungen des Verhältnisses derselben zur Konzentration, die Existenz oder gar die Zusammensetzung von Verbindungen ableiten zu wollen, wie im besonderen etwa Mendelejeff[6]) aus den von ihm gefundenen schroffen Aenderungen der Quotienten von Dichte und Prozentgehalt bei 17,56%, 46% und 88,46% Alkohol auf die Hydrate $C_2H_6O \cdot 12H_2O$, $C_2H_6O \cdot 3H_2O$ und $3C_2H_6O \cdot H_2O$ schließt. Diese Methode bringt die experimentellen Fehler und damit Unstetigkeiten der Differentialquotienten zum Ausdruck, und es ist nur eine Frage des Geschickes, solche Unstetigkeiten des ersten, zweiten und höheren Differentialquotienten zu vermeiden, bzw. des Ungeschickes, Unstetigkeiten und damit Verbindungen bestimmter Zusammensetzung hervorzuzaubern. So hat z. B. Pickering[7]) nach derselben Methode auf die Abwesenheit der oberwähnten Unstetig-

[1]) Ann. d. Chem. et Phys. **123**, 90.
[2]) Wied. Ann. **27**, 289 u. **28**, 666.
[3]) Pogg. Ann. **138**, 246.
[4]) Phil. France 1869, 591.
[5]) Wied. Ann. **25**, 232.
[6]) Chem. Soc. Journ. Trans. 1887, 778.
[7]) Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 10.

keiten und damit die Nichtexistenz der Mendelejeffschen Hydrate geschlossen.

Schon am Beispiel der Mischungswärmen sehen wir deutlich, daß nicht immer und bei jeder Eigenschaftskurve die Konzentrationslage der maximalen Abweichung oder eines ausgezeichneten Punktes mit der Zusammensetzung einer, gewiß oft mit Recht, angenommenen Verbindung etwas zu tun hat. Vor allem wird dies fast immer dann der Fall sein, wenn, wie z. B. bei den Kurven der Mischungswärmen auseinandergesetzt wurde, der Verlauf durch gegenseitige Kompensation zweier inverser Einflüsse bestimmt wird. So wird ein aus dem Maximum der negativen Mischungswärmen bei Wasser-Alkoholgemischen sich ableitendes Hydrat durchaus nicht die der Konzentrationslage des Maximums entsprechende Zusammensetzung zu haben brauchen. Und in der Tat hat Barendrecht[1]) aus der Aufnahme des Zustandsdiagramms von Alkohol-Wassergemischen bis zu Konzentrationen von 75 % Alkohol, d. i. entsprechend der Zusammensetzung $C_2H_5O \cdot 0{,}85\,H_2O$ nachweisen können, daß sich in diesem Konzentrationsgebiet nur Eis und keinerlei Hydrat ausscheidet, daß also alle vermuteten Hydrate, welche auf ein Alkoholmolekül mehrere Moleküle Wasser enthalten sollen, in festem Zustand wenigstens nicht erhältlich sind.

6. Die Bosesche Interpolationsformel der Kurven der Mischungswärme.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, analytische Ausdrücke zu finden, die die Mischungswärmen ganz allgemein als Funktion der Zusammensetzung und Temperatur darzustellen vermögen. Dieser ungemein schwierigen Aufgabe hat sich Bose[2]) unterzogen und ist nach langen, mühevollen Versuchen zu einem, wenigstens annähernden Ergebnis gekommen. Er geht aus von der allgemeinen Nernstschen Gleichung für die Mischungswärme:

$$Q_{[x,(1-x),T]} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left\{x \ln \frac{P_1}{p_1} + (1-x)\ln \frac{P_2}{p_2}\right\} \quad . \quad (31)$$

wo P_1 und P_2 die Dampfdrucke der reinen Substanzen, p_1 und p_2 die Partialdrucke der Komponenten in den Mischungen bedeuten. Für die letzteren führt Verf. die Duhem-Margulessche Beziehung (siehe

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 234; 1896.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 418; 1909.

S. 86) ein[1]). Für die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer reinen Substanz von der Temperatur hat Bose bereits früher[2]) die Formel gegeben:

$$\ln p = A + B\frac{1}{T} + C\frac{1}{T^2} + D\frac{1}{T^3}, \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

die, wie die Prüfung an einer Reihe von Stoffen ergab, die experimentellen Daten in vorzüglicher Weise wiedergibt. Für die Partialdrucke p_1 und p_2 führt nun E. Bose eine ganz analog gebaute Formel für die Temperaturabhängigkeit an, nur werden infolge der Abhängigkeit von x bzw. $(1-x)$ die Konstanten als Funktionen von x bzw. $(1-x)$ zu betrachten sein, also etwa wie folgt:

$$\ln p_1 = A(x) + B(x)\frac{1}{T} + C(x)\frac{1}{T^2} + D(x)\frac{1}{T^3} \quad . \quad . \quad (33)$$

Verf. kommt schließlich zu einer Gleichung mit zwölf willkürlichen Konstanten:

$$\left.\begin{aligned} &Q_{[x,(1-x),T]} = \\ &= [K_1 x\log x + K_2(1-x)\log(1-x) + K_3 x(1-x)^2 + K_4 x^2(1-x)] + \\ &+ [K_1' x\log x + K_2'(1-x)\log(1-x) + K_3' x(1-x)^2 + K_4' x^2(1-x)]\frac{1}{T} + \\ &+ [K_1'' x\log x + K_2''(1-x)\log(1-x) + K_3''(1-x)^2 + K_4'' x^2(1-x)]\frac{1}{T^2} \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

Setzen wir $T =$ konstant, so erhält man für die Isothermenkurve der Mischungswärmen eine Gleichung der Form:

$$\left.\begin{aligned} &Q_{(x,1-x)_{T=\text{konst.}}} = \\ &= C_1 x\log x + C_2(1-x)\log(1-x) + C_3 x(1-x)^2 + C_4 x^2(1-x) \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Diese Gleichung trägt den Charakter einer Interpolationsgleichung mit willkürlichen Konstanten ebenso wie es die Lösungskonstanten der Margules-Duhemschen Differentialgleichungen sind, was wir im folgenden noch sehen werden. Die Gleichung gehorcht der Kardinalbedingung, daß $Q = 0$ wird für $x = 0$ und für $x = 1$, d. h. für die reinen Flüssigkeiten.

Mit Recht betont Verf., daß die Anpassungsfähigkeit dieser Isothermengleichung mit dem Anpassungsvermögen der von Margules

[1]) Die thermodynamische Ableitung dieser Formel findet sich bei Nernst, Theoretische Chemie VII. Aufl. 1913, S. 111 ff., und deshalb sei hier nur kurz darauf gewiesen, daß hierbei die Annahme der Gültigkeit der Zustandsgleichung $RT = pv$ für den Gaszustand gemacht wird.

[2]) Phys. Zeitschr. 8, 944; 1907.

gegebenen Funktionspaare von Lösungen der Duhem-Margulesschen Gleichung parallel gehen wird und wenn in einem Falle Versagen eintritt, es auch im anderen Falle zu erwarten sein wird. Dies eben deshalb, weil sich die Gültigkeit dieser Formel für Q von der Gültigkeit der Margulesschen Formel ableitet. Verf. prüfte seine Gleichung an den Systemen:

Methylalkohol-Wasser,
Aethylalkohol-Wasser,
Propylalkohol-Wasser.

Die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung sind nicht unerheblich und weisen einen für alle Temperaturen analogen periodischen Gang auf (Abwechseln positiver und negativer Abweichungen). Die Abweichungen sind zu regelmäßig und zu groß, als daß sie auf experimentelle Fehler zurückführbar wären. Da es sich hier um Systeme je zweier assoziierter Stoffe handelt, meint Bose, daß es denkbar wäre, daß in anderen Fällen die Gleichung sich besser dem Beobachtungsmaterial anpaßt, für welche Vermutung ich aber keinen Anhalt finden kann. Daß die von der Isothermengleichung dargestellte Funktion nicht ausreichend den von der Natur gelieferten Verlauf der Wärmetönungen darzustellen vermag, geht besonders daraus hervor, daß in der unmittelbaren Nähe von $x = 0$ und $x = 1$ die Abweichungen prozentisch ungeheuer groß werden. Denn daraus resultiert, daß die integrale Verdünnungswärme für unendliche Verdünnung unendlich groß würde, was bereits von Bose als Beweis für die Unzulänglichkeit der Margulesschen Lösungsfunktion angesehen wird. (Vgl. hierüber auch die Ausführungen im folgenden Kapitel.)

Die Auffindung schärferer Interpolationsformeln mit für jedes Stoffpaar charakteristischen, aus experimentellen Daten zu ermittelnden Konstanten in geringerer Zahl scheint durchaus möglich und hängt nur, wie bei allen Interpolationsformeln von der darauf verwendeten Mühe, der Geduld und Intuition des Rechners ab. Doch scheint mir hiermit kein erheblicher Gewinn für unsere Hauptfrage verbunden, die nach der Erforschung der molekularen Konstitution binärer Mischungen und vor allem auf die Suche nach normalen Gemischen im oben definierten Sinne abzielt. Zu deren Beantwortung werden wir für eine Reihe von Stoffpaaren nach der van Laarschen Beziehung zu prüfen haben, inwieweit die berechneten Mischungswärmen mit den experimentell bestimmten übereinstimmen und die gegebenenfalls beobachteten Differenzen ihrem Vorzeichen nach, so-

weit sie über die Fehlergrenze des Experimentes hinausgehen, im Sinne obiger Darlegungen (S. 50) durch Bildung bzw. Zerfall von Komplexen zu erklären haben. In ähnlichem Sinne hat sich übrigens vor längerer Zeit bereits Alexejew[1]) geäußert. Nach Alexejew sind die einfachsten Lösungserscheinungen von einer Wärmeabsorption begleitet, „der natürlichen Folge einer Desaggregation verschiedener Flüssigkeiten; wenn sie zueinander keine Verwandtschaft haben, werden sie je nach der Masse, in der sie gemischt werden, und der Temperatur verschieden große Wärmeabsorptionen zeigen, nie aber Wärmeentwicklung. Nehmen wir nun zwei Flüssigkeiten, die miteinander eine mehr oder minder stabile Verbindung bilden können, so erhalten wir eine positive Wärmetönung", in unserer Bezeichnung identisch mit negativer Wärmetönung, „wenn die Verbindungswärme größer ist, als die Lösungswärme; so sei es z. B. bei der Lösung des Alkohols in Wasser". Alexejew spricht also auch bereits von Kompensation zweier inverser Einflüsse.

7. Prüfung experimentellen Materials mittels der van Laarschen Formel.

Bei der Berechnung der Mischungswärme nach der van Laarschen Formel werden wir, wie bereits erwähnt, zweckmäßig nicht die aus den kritischen Daten, sondern die für die betreffenden Mischungstemperaturen berechneten Werte von a und b in Rechnung zu setzen haben. Zur Berechnung von a und b für eine Flüssigkeit gehen wir nach Lewis[2]) aus von der Zustandsgleichung

$$\frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$$

(Gleichung 2a in Kapitel III), aus der sich für zwei Werte der Molekularvolumina bei zwei nicht zu weit abliegenden Temperaturen die Werte von a und b berechnen lassen. Für eine Reihe von Flüssigkeiten hat J. Traube[3]) die Werte von a und b für 0°, die Siedetemperatur und die kritische Temperatur berechnet. Behufs Berechnung der Mischungswärme habe ich mich im folgenden der Traubeschen Daten bedient und, sofern sie für in Betracht kommende Flüssigkeiten nicht vorlagen, nach obiger Formel die Werte von a und b etwa für Zimmertemperatur aus den Dichtebestimmungen von

[1]) Wied. Ann. **28**, 305; 1886.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 382 (1900).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 281 (1910).

Tabelle 4.

Berechnung der Werte von a und b[1]).

Stoffgruppe		Stoff	v in ccm	b in ccm	a in Lit. Atm.
Ester	1	Methylazetat	77,4	61,3	8,6
	2	Aethylazetat	98,6	76,3	10,67
	1	Aethylazetat	96,4	78,8	10,6
	2	Trichlorazetat	135,5	110,0	15,8
	2	Propylazetat	112,8	91,2	13,2
	1	Methylformiat	60,5	47,4	6,3
	1	Aethylformiat	78,4	61,9	8,2
	2	Amylformiat	121,4	106	16,05
	2	Amylazetat	146,8	120	18,0
	2	Aethylbenzoat	141	119	20,2
Kohlenwasserstoffe	1	Hexan	127,1	101,1	13,9
	1	Oktan	158,3	128,1	18,5
	1	Benzol	86,5	70,3	10,3
	1	Toluol	104,0	85,8	13,0
	2	o-Xylol	118,1	98,4	15,85
	2	m-Xylol	120,1	99,8	15,9
	2	p-Xylol	120,7	99,8	15,6
Halogen Kohlenwasserstoffe	1	Chloroform	80,5	64,6	9,1
	1	Tetrachlorkohlenstoff	94,0	75,7	10,1
	1	Aethylchlorid	69,9	53,6	6,8
	1	Aethylenchlorid	78,5	63,3	9,1
	1	Aethylenbromid	84,9	70,6	11,3
	1	Chlorbenzol	105,2	82,8	13,3
	1	Brombenzol	102,9	87,1	15,0
Verschiedene aliphatische Stoffe	1	Schwefelkohlenstoff	58,8	47,5	6,8
	1	Methylalkohol	39,5	33,0	5,4
	1	Aethylalkohol	57,1	46,7	7,0
	1	Propylalkohol	73,3	60,8	9,7
	1	Azeton	72,4	56,3	7,3
	1	Aethyläther	100,6	78,1	10,0
	1	Ameisensäure	37,7	31,0	4,75
	1	Essigsäure	56,1	46,4	6,95
Verschiedene aromatische Stoffe	2	m-Kresol	103,1	89,2	17,1
	2	Nitrobenzol	100,7	86,4	15,9
	2	Anilin	89,4	72,4	11,8
	2	o-Toluidin	100,6	85,4	14,9
	2	Dimethylanilin	124,3	104,4	17,4
	2	Monoäthylanilin	123,7	103,5	16,9
	2	Diäthylanilin	156,9	132,9	23,0

[1]) Die mit 1 bezeichneten Zahlen beziehen sich auf Berechnungen Traubes (Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 289); die mit 2 bezeichneten sind nach den Daten

Meingast berechnet. Tabelle 4 gibt die von mir im folgenden zur Berechnung der theoretischen Mischungswärmen verwendeten Werte von a und b wieder.

Ich möchte nicht verabsäumen, darauf aufmerksam zu machen, daß die so berechneten Werte von a und b soweit unsicher sind, daß es erlaubt scheint etwa die für Zimmertemperatur und 0° berechneten Werte von a und b zu identifizieren. So stimmen die von Traube und mir für Zimmertemperatur und 0° berechneten Werte von a und b beispielsweise für Aethylazetat innerhalb der Fehlergrenze überein. Ich habe nun im weiteren unter Zugrundelegung der in Tabelle 4 verzeichneten Werte von a und b die Mischungswärmen für Konzentrationen von $x = 0{,}5$ zunächst für eine Reihe von Systemen berechnet, in denen die Komponenten nach der Eötvösschen Regel als normal angesprochen werden dürfen, und mit den experimentell beobachteten Werten der Mischungswärme für $x = 0{,}5$ verglichen. Im folgenden habe ich aber auch auf Grund der van Laarschen Formel die Werte der theoretischen Mischungswärmen für $x = 0{,}5$ berechnet für Systeme, in denen eine oder beide Komponenten assoziiert sind. Dies ist natürlich strenggenommen nicht richtig, weil die van Laarsche Theorie nur für nicht assoziierte Komponenten gilt. Es hatte dies nur den Zweck, in solchen Fällen, wo wir auf isothermen Zerfall der assoziierten Komponenten in den Mischungen schließen dürfen, die Richtung der Abweichung der beobachteten und berechneten Werte der Mischungswärmen festzustellen, was in qualitativer Hinsicht erlaubt erscheint.

In der letzten Vertikalreihe der Tabelle 5 ist das Vorzeichen der Abweichung d W der beobachteten und berechneten Mischwärmen stets so gewählt, daß in allen Fällen, in denen die positive Mischungswärme pro Mol Mischung größer ist als berechnet, es positiv, in allen Fällen, in denen die positiven Mischungswärmen kleiner sind als der berechnete Wert, negativ ist, unabhängig davon, ob die beobachtete Mischungswärme selbst noch positiv oder bereits negativ ist.

Betrachten wir zunächst, unter Annahme normalen Verhaltens der Komponenten, die Abhängigkeit der berechneten positiven Wärmetönungen vom Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten, so sehen wir, daß im großen ganzen die berechneten positiven Mischungswärmen, wie die graphische Darstellung in Fig. 19 es zeigt,

---

des Verfassers, Meingasts und Gugls (Monatsh. f. Chem. 35, 1235) aus den Molekularvolumina bei 0° und bei 24—30° berechnet.

Tabelle 5.

	Stoff 1	Stoff 2	a_1 in Lit. Atm.	b_1 in Lit.	a_2 in Lit. Atm.	b_2 in Lit.	r	α in Lit. Atm.	+ Mischungswärme W in Kalorien	Kritische Drucke der Komponenten P_1k	Kritische Drucke der Komponenten P_2k	Differenz der kritischen Drucke[1]	W beobachtet	d W
41	Hexan	Oktan	13,9	0,1011	18,5	0,1281	+ 0,267	1,77	7,5	—	—	—	3[6])	− 10,5
1	Toluol	Benzol	13,0	0,0858	10,3	0,0703	− 0,181	0,698	5,6	41,6	49	7,4	+ 18,9[3])	+ 13,3
													+ 15,8[6])	+ 10,3
													+ 14,0[7])	+ 8,4
2	Benzol	m-Xylol	10,3	0,0703	15,9	0,0998	+ 0,420	4,72	16,6	49	35,8	13,2	+ 57,0[3])	+ 40,4
3	o-Xylol	m-Xylol	15,85	0,0984	15,9	0,0998	+ 0,014	0,032	0,18	36,9	35,8	1,1	+ 2,0[3])	+ 1,8
4	o-Xylol	p-Xylol	15,85	0,0984	15,6	0,0998	+ 0,012	0,085	0,51	36,9	35,0	1,9	+ 2,3[3])	+ 1,8
5	m-Xylol	p-Xylol	15,9	0,0998	15,6	0,0998	± 0,000	0,016	0,10	35,8	35,0	0,8	+ 2,0[3])	− 2,1
19	Dimethylanilin	m-Xylol	17,4	0,1044	15,9	0,0998	—	0,0	0,0	35,8	35,8	0,0	+ 2,8[3])	+ 2,8
16	Brombenzol	Chlorbenzol	15,0	0,0871	13,3	0,0828	0,049	0,011	0,07	44,6	44,6	0,0	± 0,0[6])	+ 0,1
													+ 3,3[3])	+ 3,2
10	Aethylazetat	Methylazetat	10,6	0,0768	8,6	0,0613	0,210	1,47	12,5	40	57,0[2])	17,0	12,5[3])	0
11	Aethylazetat	Trichlorazetat	10,67	0,0763	15,8	0,110	+ 0,441	7,06	24	—	—	—	− 42,0[3])	66,0
12	Aethylazetat	Amylformiat	10,67	0,0763	16,05	0,106	+ 0,390	3,88	14	40	34,1	5,9	− 8,7[3])	− 5,3
13	Aethylazetat	Amylazetat	10,67	0,0763	18,9	0,120	+ 0,575	10,4	31,0	—	—	—	+ 51,7[3])	+ 20,7
14	Aethylazetat	Aethylbenzoat	10,67	0,0763	20,2	0,119	+ 0,566	4,56	14,8	—	—	—	54,2[3])	− 69
15	Amylformiat	Propylazetat	16,05	0,106	13,2	0,0912	0,142	0,335	2,7	34,1	34,8	0,7	− 2,0[3])	− 4,7
6	Benzol	Aethylenchlorid	10,3	0,0703	9,1	0,0633	− 0,10	0,178	12,5	49	53,0	4,0	+ 10,6[6 8])	− 1,9
7	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	10,3	0,0703	10,1	0,0757	+ 0,077	1,15	6,2	49	58,0	9,0	+ 21,4[6])	+ 15,2
39	Tetrachlorkohlenstoff	Toluol	10,1	0,0757	13,0	0,0858	0,134	∼ 0	∼ 0	—	—	—	− 8,5[6])	8,5
40	Tetrachlorkohlenstoff	Chlorbenzol	10,1	0,0757	13,3	0,0828	− 0,094	0,38	2,7	—	—	—	+ 13,5[6])	+ 10,8
9	Aethylazetat	Tetrachlorkohlenstoff	10,6	0,0768	10,1	0,0757	0,014	0,012	0,07	40	58,0	18,0	− 20,1[6])	− 20,2
8	Azeton	Schwefelkohlenstoff	7,3	0,0563	6,8	0,0475	0,156	1,97	15,4	52,2	78,0	25,8	+ 242[6])	+ 227
33	Hexan	Aethylalkohol	13,9	0,1011	7,0	0,0467	− 0,538	8,44	151	—	—	—	− 89[6])	62
34	Hexan	Propylalkohol	13,9	0,1011	9,7	0,0608	− 0,400	7,53	95	—	—	—	− 99[6])	+ 4
35	Benzol	Methylalkohol	10,3	0,0703	5,4	0,0330	0,530	9,52	166	—	—	—	+ 96[6])	70
36	Benzol	Aethylalkohol	10,3	0,0703	7,0	0,0467	0,336	6,14	67,3	—	—	—	+ 120[6])	+ 53

21	Benzol	m-Kresol	10,3	0,0703	17,1	0,0892	+ 0,26	0,104	0,44	49	45,0	4,0	+ 207 [3]	+ 207
22	Anilin	Propylalkohol	11,8	0,0724	9,7	0,0608	0,16	0,445	3,5	52,4	53,3	0,9	+ 118 [3]	+ 114
23	Anilin	Nitrobenzol	11,8	0,0724	15,9	0,0864	+ 0,193	0,0797	0,37	—	—	—	+ 132 [3]	+ 132
24	Nitrobenzol	Monoäthylanilin	15,9	0,0864	16,1	0,1035	+ 0,315	5,22	23,4	—	—	—	+ 26,8 [3]	+ 3,4
25	Nitrobenzol	Dimethylanilin	15,9	0,0864	17,4	0,1044	+ 0,208	5,91	26,7	—	—	—	- 7,3 [3]	- 34
26	Nitrobenzol	Diäthylanilin	15,9	0,0864	23,0	0,1329	+ 0,538	6,96	21,6	-	-		- 14,7 [3]	- 36
27	Nitrobenzol	o-Toluidin	15,9	0,0864	14,9	0,0854	0,0116	0,087	0,53	—	—	—	+ 58,0 [3]	+ 58,5
30	Methylalkohol	Propylalkohol	5,4	0,033	9,7	0,0608	+ 0,842	41,5	96	72,8	53,3	19,5	+ 19,1 [3]	- 77
31	Methylalkohol	Aethylalkohol	5,1	0,033	7,0	0,0467	+ 0,415	12,6	44,6	72,8	63	9,8	± 0,0 [4]	- 44,6
32	Ameisensäure	Essigsäure	4,75	0,031	6,95	0,0464	+ 0,497	12,2	39,2	—	—	—	+ 72,5 [3]	+ 33,3
28	m-Kresol	o-Toluidin	17,1	0,0892	14,9	0,0854	- 0,044	0,114	0,74	—	—	—	590 [3]	- 590,7
29	Dimethylanilin	m-Kresol	17,4	0,1044	17,1	0,0892	0,145	1,11	8,5	35,8	45,0	9,2	32 [3]	40,5
17	Chloroform	Azeton	9,1	0,0646	7,1	0,0563	- 0,130	0,015	0,11	54,9	52,2	0,7	360 [6]	- 360
18	Aether	Chloroform	10,0	0,0781	9,1	0,0646	0,173	1,76	14,1	36,5	54,9	18,4	685 [5]	- 699

Versuche bei der Siedetemperatur.

Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	11,1	0,0721	12,0	0,0787	+ 0,0833	0,318	1,7	—	—	—	—	—
Aethylazetat	—	11,18	0,0787	12,0	0,0781	− 0,008	0,039	0,24	—	—	—	—	—

[1]) Bei Angabe der kritischen Drucke der Komponenten nach Landolt-Börnstein wurden dort, wo mehrere stark wechselnde Werte angegeben sind, Mittelwerte solcher Bestimmungen als wahrscheinlich angenommen, die in größerer Zahl vom Mittelwert wenig abweichen, und extrem abweichende Zahlen nicht berücksichtigt. So ist z. B. für den kritischen Druck von Benzol, wo

P_k	
49,5	nach Sajotschewsky
50.1	„ Altschul
49,6	„ Schamhard
47,9	„ Young

ist, der Wert von Ramsay (!?) von 60,5 als unwahrscheinlich weggelassen und der Wert rund 49 als kritischer Druck von Benzol angenommen worden. Desgleichen ist z. B. für Aether der unwahrscheinliche Wert Kanes 40,0 gegenüber

37,5	nach Cagniard de la Tour
36,9	„ Sajotschewsky
35,8	„ Batelli
36,3	nach Galitzin und Welip
36,9	„ Schamhard
35,6	„ Young

fortgelassen und als Mittelwert 36,5 angenommen worden.

[2]) Hier ist der Wert von Sajotschewsky als eines neueren und zuverlässigen Autors bevorzugt worden.

[3]) Nach R. Kremann, Meingast und Gugl, Monatsh. f. Chem. **35**, l. c.

[4]) Nach Bose.

[5]) Nach Dolezalek und Schulze.

[6]) Mischungswärmen berechnet aus der von S. Young (Proc. Destill., Macmillan and Co. pg. 39—59) 1903 angegebenen Temperatursteigerung bei Mischung äquimolarer Mengen unter Zugrundelegung additiven Verhaltens der spezifischen Wärmen.

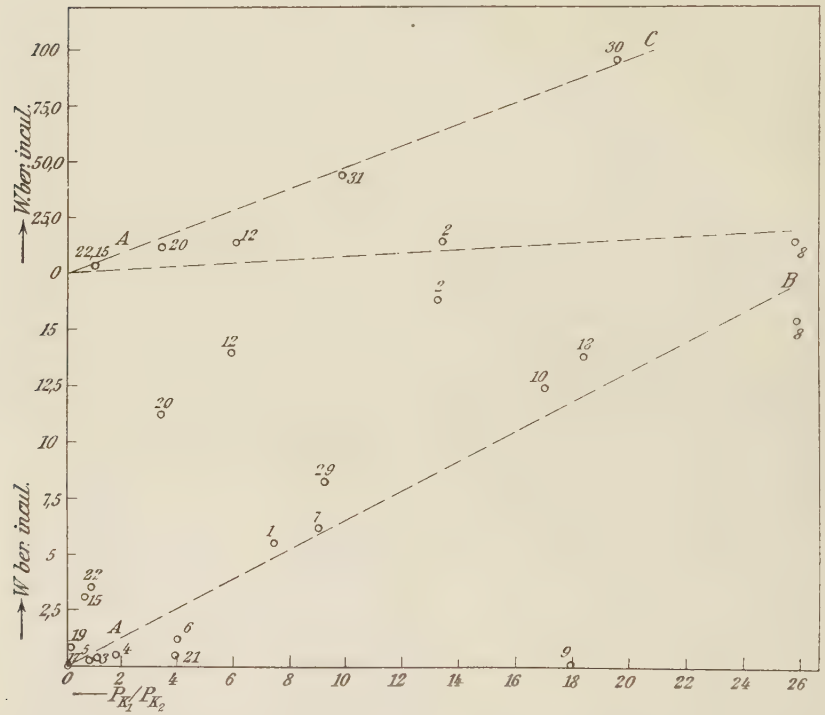
[7]) Alexejew, Wied. Ann. **28**, 305.

[8]) Schulze und Hock (Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 446) geben an, daß die Mischungswärme Null ist. Dies würde aber zu großen Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten führen.

mit steigendem Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten zunehmen und anderseits sich dem Nullwert nähern, wenn der Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten sich der Null zuneigt.

Die Proportionalität beider Größen würde etwa annähernd durch die Gerade A B in Fig. 19[1]) dargestellt. Wie wir aber sehen, fallen zahlreiche Punkte außerhalb der Linie. Vornehmlich sind es solche,

Fig. 19.



die sich auf Systeme mit einer oder zwei assoziierten Komponenten beziehen; es sind jedoch auch einige darunter, die zu Systemen mit normalen Komponenten gehören. Sie ordnen sich z. T. um eine zweite Gerade, etwa A C im oberen Teil der Figur im kleineren Maßstab gezeichnet. Nach dem auf S. 46 Gesagten ist der Mangel an strenger Proportionalität zwischen d P_K und dem berechneten W auch

[1]) Die Nummern in der Fig. 19 beziehen sich auf die entsprechend bezeichneten Systeme in Tabelle 5.

bei normalem Verhalten normaler Komponenten nicht verwunderlich, abgesehen von dem Einfluß des Fehlers in der Bestimmung der kritischen Drucke und der Werte von a und b der Komponenten im flüssigen Zustande, infolge der Tatsache, daß die Werte von a und b temperatur- und volumvariabel sind. Denn nur, wenn a und b wahre Konstanten wären oder im Verhältnis $a : b^2$ mit der wachsenden Temperatur anstiegen, wäre eine strenge Proportionalität zu erwarten. Immerhin können wir die van Laarsche Ansicht dahin als Grenzgesetz ansprechen, daß bei geringem Unterschied der kritischen Drucke normaler Komponenten bei normalem Verhalten derselben in dem Gemisch die Mischungswärmen nur wenig von Null verschieden sein werden.

Vergleichen wir nun die experimentell gefundenen Werte der Mischungswärmen mit den berechneten, so sehen wir folgendes:

Wenn wir einen Fehler von $\pm$ 5,0 Kal. pro Mol in die Fehlergrenze fallend annehmen, und dies weniger auf Grund der experimentellen Bestimmung der Mischungswärme, als vielmehr infolge der Fehler in der Berechnung der Werte a und b, so sehen wir, daß bei den Gemischen je zweier Kohlenwasserstoffe sich innerhalb der Grenze normal verhalten die Systeme der drei isomeren Xylole, sowie die Systeme Chlorbenzol-Brombenzol, Benzol-Aethylenchlorid und Dimethylanilin-m-Xylol. In den Systemen Benzol mit Toluol bzw. Xylol ist die positive Mischungswärme größer, als berechnet; im System Hexan-Oktan ist der Unterschied zwischen der experimentell bestimmten negativen und der berechneten positiven Mischungswärme nicht unerheblich. Hier dürfte vielleicht eine fehlerhafte Bestimmung der Mischungswärme vorliegen, da ein anomales Verhalten der Komponenten unwahrscheinlich ist.

Normales Verhalten zeigen von den Systemen zweier Ester auch die Systeme: Aethylazetat-Methylazetat, Aethylazetat-Amylformiat, Amylformiat-Propylazetat, sowie schließlich das System Nitrobenzol-Monoäthylanilin.

In Fällen, in denen die Existenz einer Verbindung zwischen den Komponenten in flüssigem Zustand wahrscheinlich ist, wie z. B. bei dem System m-Kresol-o-Toluidin, beobachten wir eine unverhältnismäßig große negative Mischungswärme. Ein gleiches ist der Fall bei den Systemen Aether-Chloroform und Azeton-Chloroform, wie wir im besonderen hier auch auf die Existenz einer Verbindung schließen müssen [1]).

[1]) Es ist beachtenswert, daß in dem System Azeton-Chloroform die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind und trotzdem die Mischungs-

Aber auch in allen übrigen Fällen, wo die negativen Mischungswärmen erheblich kleiner sind, dürfen wir die Bildung von Verbindungen annehmen. Es ist dann eben entweder die Bildungswärme der Verbindung als solche kleiner als in den früher erwähnten Fällen, oder der Konzentrationsbetrag, mit dem die Verbindung in den Mischungen vorliegt, ist kleiner, oder es trifft beides zu. So scheint von den Estern Aethylazetat mit Trichlorazetat und Aethylbenzoat exotherme Komplexe zu liefern. Im System Aethylazetat-Amylazetat, wo der Mischungsvorgang mit einer erheblich großen Wärmeabsorption verbunden ist, wäre die Annahme endothermer Komplexe naheliegend, da hier isothermer Zerfall assoziierter Komplexe nicht anzunehmen ist.

Die Systeme Nitrobenzol-Dialkylamine zeigen negative Mischungswärmen, also Neigung zur Bildung von Verbindungen. Hingegen zeigen Nitrobenzol mit Anilin und o-Toluidin erheblich größere positive Wärmetönungen, als berechnet. Es tritt hier eben der isotherme Zerfall der assoziierten Mole der einen Komponente (Amin) als bestimmend für die Mischungswärme in den Vordergrund, ebenso wie in den Systemen m-Kresol-Benzol bzw. -Toluol. Hier ist der isotherme Zerfall der einen Komponente m-Kresol mit der Verdünnung des Systems bei Zugabe des betreffenden Kohlenwasserstoffs von vornherein anzunehmen, und die positive Abweichung ist ebenso, wie in den beiden obigen Fällen auf isothermen Zerfall der Komplexe zurückzuführen.

Eine starke positive Abweichung zeigt auch das System Anilin-Propylalkohol; trotz Gleichheit der kritischen Drucke, liegt hier wieder kein Widerspruch mit der van Laarschen Theorie vor, weil wir eben auf isothermen Zerfall der assoziierten Komplexe beider Komponenten in der Mischung schließen dürfen.

Im System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff ist die positive Mischungswärme um 15,2 Kal. größer, als berechnet. In Analogie müssen wir annehmen, daß die eine Komponente, und zwar Tetrachlorkohlenstoff, assoziiert ist und in der Mischung die assoziierten Moleküle isotherm zerfallen, ein Schluß, der durch spätere Ausführungen (Kap. V, Schluß, cf. Tab. 17) seine Berechtigung erhalten wird.

Einen gleichen Schluß bei den Systemen Benzol-Toluol und Benzol-m-Xylol zu ziehen, fühle ich mich zurzeit außerstande, da die

---

wärme erheblich groß ist. Es ist dies aber durchaus nicht, wie Dolezalek (Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 40) meinte, ein Widerspruch mit der van Laarschen Theorie, weil eben hier nicht normales Verhalten der Komponenten vorliegt.

Möglichkeit, die positive Abweichung auf endotherme Komplexbildung zurückzuführen, a priori nicht von der Hand zu weisen ist.

Im System Hexan-Oktan würde die negative Mischungswärme auf Bildung exothermer Komplexe deuten. Möglicherweise ist hier die experimentelle Bestimmung fehlerhaft[1]).

Eine besondere Stellung nehmen die Systeme Methylalkohol-Propylalkohol, Aethylalkohol-Propylalkohol ein. In diesen zwei Fällen sind beide Komponenten assoziiert und nach obigem müßte auf erhebliche positive Abweichung geschlossen werden. Man beobachtet aber eine erheblich negative Abweichung, was auf Bildung von endothermen Verbindungen hindeutet. Es muß also in diesen Fällen neben Zerfall assoziierter Komplexe in der Mischung Bildung von exothermen Verbindungen eintreten, und die dieser entsprechende Wärmeentwicklung überkompensiert die Summe der auf Beeinflussung der van der Waalsschen Konstanten und den Zerfall assoziierter Komplexe zurückzuführenden positiven Wärmetönungen, so daß in beiden Fällen negative Abweichungen resultieren. Im ersten Falle: Methylalkohol-Propylalkohol, ist die Mischungswärme noch positiv, aber erheblich kleiner als berechnet; im Fall Aethylalkohol-Methylalkohol führt die gegenseitige Kompensation gerade zum Nullwert der Mischungswärme. Ganz ähnliches beobachtet man in den Systemen von Hexan und Benzol einerseits oder Alkohol anderseits. Während bei niedrigen Gliedern der Alkoholreihe die Abweichungen der beobachteten und berechneten Mischungswärmen negativ sind, sind sie bei den höheren Gliedern der Alkoholreihe positiv. Im System Essigsäure-Ameisensäure, einem System mit zwei assoziierten Komponenten, ist die Abweichung naturgemäß positiv.

Ich will nicht schließen, ohne nochmals darauf verwiesen zu haben, daß im Falle eines Vorliegens assoziierter Komponenten diese auf die berechneten Werte der Mischungswärmen gestützten Diskussionen nur mit allem Vorbehalt zu Schlüssen in qualitativer Richtung zu verwenden sind, weil ja für Systeme solcher Komponenten die Berthelotsche Gleichung gewiß nicht und damit auch die van Laarsche Formel für die Mischungswärmen nicht zutrifft, wie van Laar betont hat. Als positives Resultat unserer Diskussionen besteht aber der Schluß, bei negativer Mischungswärme mit dem Auftreten von exothermen Verbindungen mit großer Sicherheit rechnen zu dürfen, erhebliche positive Abweichungen zwischen den berechneten und be-

[1]) Die Angaben Youngs scheinen im allgemeinen unsicher.

obachteten Mischungswärmen auf isothermen Zerfall assoziierter exothermer bzw. Bildung endothermer Komplexe zurückzuführen, sowie die Erkenntnis, daß wir die folgenden Systeme: m-Xylol-o-Xylol, o-Xylol-p-Xylol, p-Xylol-m-Xylol, Benzol-Aethylenchlorid, Chlorbenzol-Brombenzol, Dimethylanilin-m-Xylol, Aethylazetat-Methylazetat, Propylazetat-Amylformiat sowie Nitrobenzol-Monoäthylanilin mit ziemlicher Sicherheit als Systeme normaler Komponenten und normalen Verhaltens in den Mischungen auf Grund des Studiums der Mischungswärmen bezeichnen, also als Standardsysteme für das Studium der verschiedenen Eigenschaftskurven ansprechen dürfen.

8. Die Bedeutung der Kurven der Mischungswärme für die Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische.

In bezug auf die Kurven der Mischungswärme dürfen wir sagen, daß diese sehr empfindlich auf Aenderungen der molekularen Konstitution der Lösungen ansprechen, empfindlicher als viele andere Eigenschaftskurven, und daß wir auf Grund der Kenntnis derselben ziemlich weitgehend Schlüsse in qualitativer Richtung auf die molekulare Konstitution der betreffenden binären Flüssigkeitsgemische ziehen können. Hingegen eignet sich diese Methode zu quantitativen Schlüssen, also zur Bestimmung der Konzentration bestimmter neugebildeter Molekülarten nicht, weil wir ja nicht wissen, wie groß in jedem einzelnen Falle die molekulare Bildungswärme der Verbindung oder die Zerfallswärme eines assoziierten Komplexes ist, da ja alle in der Mischung vorliegenden Komplexe sich mit ihren Komponenten in einem Dissoziationsgleichgewicht befinden.

Zwischen dem perzentuellen Betrage der Bildung oder des Zerfalls von Komplexen, also der Konzentration derselben und dem Unterschiede zwischen der nach obigem berechenbaren Wärmeabsorption und der beobachteten Mischungswärme besteht aber kein direkter Zusammenhang, weil jedem derartigen Komplexe je nach seiner chemischen Natur eine individuelle molekulare Bildungs- bzw. Zerfallswärme zukommt.

Wie wir im folgenden sehen werden, eignet sich zum Zwecke der quantitativen Erforschung der molekularen Konzentration von Verbindungen bzw. assoziierten Komplexen der einzelnen Komponenten in den binären Gemischen vor allem das Studium der Abweichungen der Dampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische vom jeweiligen normalen Verhalten, das sie also zeigen würden, wenn sich die

Komponenten in den Mischungen normal verhielten. Das Verdienst, zuerst quantitativ die Molzahl solcher Verbindungen in der Mischung normaler Komponenten in erheblicher Annäherung erfolgreich rechnerisch ermittelt zu haben, gebührt zweifelsohne F. Dolezalek. Bevor wir uns im folgenden Kapitel mit den Dampfdrucken binärer Flüssigkeiten beschäftigen, sei noch der Einfluß besprochen, den die Aenderungen der Mischungswärmen mit der Temperatur auf die spezifischen Wärmen von binären Gemischen ausüben.

9. Die spezifische Wärme binärer Flüssigkeitsgemische.

Betrachten wir Komplexe einer assoziierten Komponente oder binäre Flüssigkeitsgemische, in denen die Komponenten zu Komplexen zusammentreten, die sich unter Wärmeentwicklung bilden, so ist es klar, daß in diesen Fällen die spezifische Wärme, also die pro Grad ausgedrückte Wärmezufuhr innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles größer sein muß, als wenn die assoziierte Komponente in Form einfacher Mole bzw. in der Mischung keine Verbindung vorläge. Denn außer der Erwärmung der einzelnen Molekülarten als solcher, der „wahren spezifischen Wärme", wird noch ein erheblicher Betrag Wärme zu der mit steigender Temperatur erfolgenden Spaltung der exothermen Komplexe beider Komponenten bzw. der assoziierten Komplexe einer Komponente erforderlich sein.

Die Folge hiervon ist, daß bei einzelnen binären Mischungen, deren normale Komponenten eine Verbindung bilden, die spezifische Wärme um so größer sein muß, je tiefer das Temperaturintervall ist, auf das wir die spezifische Wärme beziehen, und um so kleiner, je höherer Temperatur besagtes Temperaturintervall entspricht. Denn mit steigender Temperatur wird der sich zur wahren spezifischen Wärme addierende, zum Zerfall exothermer Verbindungen beanspruchte Wärmebetrag immer kleiner. Dies tritt besonders schön an einem Versuch von Dolezalek und Schulze[1]) hervor, welche die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur für einzelne Mischungen von Aether und Chloroform, eines Systems, in welchem eine äquimolare Verbindung vorliegt, untersucht haben. Aus beistehender Fig. 20 sehen wir, daß die spezifischen Wärmen der reinen Komponenten, die annähernd normale Stoffe darstellen, mit steigender Tem-

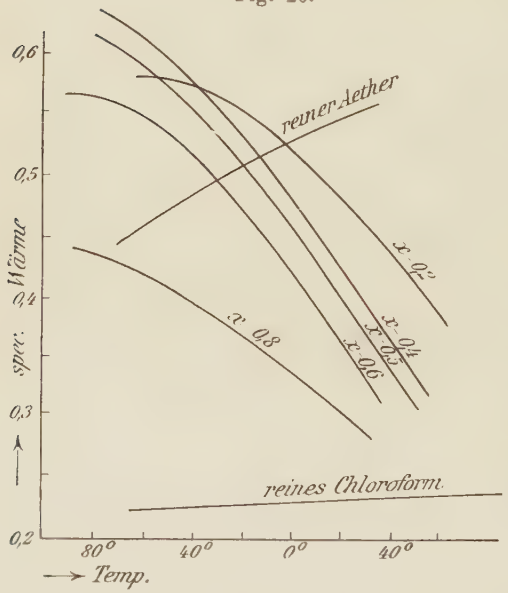
[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 60; 1913.

peratur ansteigen, in Uebereinstimmung mit dem Nernstschen Wärmetheorem, das in solchen Fällen Abnahme der spezifischen Wärme mit sinkender Temperatur fordert. Die spezifischen Wärmen der einzelnen Mischungen nehmen jedoch aus den oben angeführten Gründen mit steigender Temperatur merklich ab.

Eine ganz analoge Abnahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur haben für die äquimolare Mischung des Systems Phenol-Anilin, in welchem eine äquimolare Verbindung vorliegt, Verfasser und F. Kerschbaum[1]) beobachtet.

Aus dem Gesagten geht anderseits hervor, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten Additivität der spezifischen Wärmen in bezug auf Gewichtsbrüche, der Molekularwärmen in bezug auf Molbrüche zu erwarten ist.

Fig. 20.



Additives Verhalten scheint aber auch dann möglich, wenn die eine Komponente assoziiert, die zweite normal ist. In den Mischungen erfolgt isothermer Zerfall der assoziierten Moleküle der einen Komponente.

Es sind hier nun drei Fälle denkbar:

1. Im betrachteten Temperaturintervall ist der Unterschied der Beträge der Zerfallswärme der reinen assoziierten Verbindung und der in der Mischung noch vorhandenen gerade proportional dem Gewichtsbruch der assoziierten Komponente innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes.

2. Er ist kleiner oder

3. größer.

Im ersten Falle wird innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes die spezifische Wärme additiv sein, im zweiten Falle

[1]) Wien. Sitz.-Ber. 119 IIb, März 1910.

wird die spezifische Wärme der Mischungen größer, im letzten Falle kleiner, als der Mischungsregel entspricht. Der zweite Fall wird nach oben Gesagtem außerdem fast immer eintreten, falls die Molekülzahl des Systems infolge Bildung von exothermen Komplexen abnimmt; der dritte Fall wird dann eintreten können, wenn der Unterschied der Zerfallswärmen der assoziierten Moleküle der reinen assoziierten Komplexe gegen die der im Gemische noch vorhandenen assoziierten Komplexe erheblich größer ist, als der einfachen Proportionalität mit Konzentrationsabnahme der assoziierten Komponenten im Gemische entspricht. A priori sollte man meinen, daß dieser letzte Fall der typische sei beim Zerfall assoziierter Komplexe einer Komponente. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß dies nicht immer notwendigerweise erfüllt sein muß. Negativer Verlauf der Kurven der spezifischen Wärmen ist naturgemäß auch zu erwarten, wenn sich endotherme Komplexe in der Mischung bilden.

Uebersehen wir die Beobachtungen verschiedener Autoren über den Verlauf der Kurven der spezifischen Wärme an einigen Beispielen:

Additiver Verlauf wurde gefunden bei folgenden Systemen:

Benzol-Aethylenchlorid [1])
„ -Chloroform [2])
„ -Tetrachlorkohlenstoff [2])
„ -Schwefelkohlenstoff [2])
„ -Azeton [2])
Heptan-Chloroform [2])
„ -Schwefelkohlenstoff [2]), [3])
„ -Aethylazetat [2])
Essigsäure-Toluol [2])
„ -Pyridin [2])
„ -Alkohol [2])
Methylalkohol-Aethylalkohol [4])
Toluol-Xylol [4])
„ -Anilin [4])
Anilin-Nitrobenzol [4])

Negativer Verlauf der spezifischen Wärme wurde beobachtet bei den Systemen:

Benzol-Anilin [2]) Benzol-Aethylazetat [2]) Benzol-Essigsäure [2]).

---

[1]) H. Schulze und H. Hock, Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 448 ff. Bei 50° und 35° ist die Kurve der Molekularwärmen bezogen auf Molbrüche streng additiv. Bei 20° tritt auf Seite des Aethylenchlorids eine, allerdings kaum merkliche, negative Abweichung ein; Verff. meinen, bei dieser Temperatur sei Aethylenchlorid ein wenig assoziiert.

[2]) W. Timofejew, Jahresber. 1905/08, 374 und Iswejsta d. Petersb. Polytechnikum 1905, 1—340.

[3]) Schuller, Pogg. Ann. Erzb. **5**, 116, 192; 1871.

[4]) Alexejew, Wied. Ann. **28**, 301.

Positiver Verlauf der spezifischen Wärme wurde beobachtet bei den Systemen:

Wasser-Methylalkohol [1]), [2]), [3]), [4]), [5]), [6]), [7]), [8])
„ -Aethylalkohol [9]), [1]), [10]), [4]), [5]), [11]), [6]), [11]), [13]), [14]), [7]), [15])
„ -Propylalkohol [1]), [3]), [4]), [11]), [6]), [14]), [15])
„ -Isopropylalkohol [15])
„ -Isobutylalkohol [15])
„ -Essigsäure [14])
„ -Glyzerin [17])
Chloroform-Pyridin [1])
Chloroform-Aethyläther [1])
„ -Azeton [1])
„ -Essigsäure [1])
Essigsäure-Tetrachlorkohlenstoff [1])
„ -Nitrobenzol [1])
„ -Anilin [1])
Aethylalkohol-Benzol [9]), [1])
„ -Chloroform [9]), [1])
„ -Schwefelkohlenstoff [9]), [1])
„ -Glyzerin [13])

Bei Betrachtung dieser Zusammenstellung fällt auf, daß in der Tat die Systeme normalen Verhaltens normaler Komponenten additiven Verlauf der spezifischen Wärme zeigen, wie es im besonderen bei dem System Benzol-Aethylenchlorid der Fall ist. Ein Gleiches gilt von Systemen, in denen assoziierte Komponenten zerfallen. Hierher gehören die Systeme mit Schwefelkohlenstoff, das System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, sowie das System Methylalkohol-Aethylalkohol, wo wir eine gegenseitige Kompensation zweier inverser Einflüsse vermuten dürfen.

Während negativer Verlauf der Kurven der spezifischen Wärme selten vorkommt, und zwar meist in Fällen, in welchen eine Komponente assoziiert ist — eine Ausnahme macht nur das System Benzol-Aethylazetat, wo von einer nennenswerten Assoziation beider

[1]) W. Timofejew, Jahresber. 1905/08, 374 und Iswejsta d. Petersb. Polytechnikum 1905, 1—340.
[2]) Lecher, Wien. Ber. **76**, 2, 937; 1877.
[3]) Pagliani, Nuovo Cimento 13/12, 229; 1882.
[4]) Dupré, Proc. Roy. Soc. **20**, 336; 1872.
[5]) Zettermann, Journ. de Phys. **10**, 312; 1881.
[6]) Bose, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 585; 1906.
[7]) Muller und Fuchs, C. r. **140**, 1639; 1905.
[8]) Doroszewsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 958; 1909.
[9]) Schuller, Pogg. Ann. Erzb. **5**, 116, 192; 1871.
[10]) Winkelmann, Pogg. Ann. **150**, 592; 1873.
[11]) Dupré und Paye, Phil. Mag. (4) **38**, 158; 1869.
[12]) v. Reis, Wied. Ann. **10**, 291; 1880.
[13]) Jamin und Amaury, C. r. **70**, 1237; 1870.
[14]) Physical Review **9**, 65; 1899.
[15]) Doroszewsky, Journ. russ. chem.-phys. Ges. **40**, 860 u. **41**, 958.
[16]) Alexejew, Wied. Ann. **28**, 301.
[17]) Drucker und Moles, Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 105; 1911.

Komponenten nichts bekannt ist[1]) —, ist der häufigste Verlauf der Kurven der spezifischen Wärme der positive. Hierher gehören aus eingangs erwähnten Gründen vor allem diejenigen Systeme, in denen wir aus anderen Ursachen auf Komplexbildung normaler Komponenten zu schließen berechtigt sind, oder in denen bei assoziierten Komponenten die Komplexbildung über dem Zerfall der assoziierten Komponenten in der Mischung superponiert. Es gehören hierher vor allem einerseits die Systeme mit Chloroform, anderseits die Systeme Wasser-Alkohole. Doch auch solche Systeme, in denen wir keine Anzeichen für Komplexbildung haben, sondern lediglich isothermen Zerfall der assoziierten Komplexe einer Komponente voraussehen dürfen, finden sich hier. So z. B. die Systeme:

Essigsäure-Nitrobenzol,
Aethylalkohol-Benzol usf.

In Fällen, in denen der wahre Molbruch der einzelnen Molekülgattung bekannt ist, wie im System Chloroform-Aether, haben Dolezalek und Schulze[2]), indem sie für die spezifische Wärme der Verbindung z. B. bei 20° den Wert $c_y = 0{,}449$ einführten, den positiven Verlauf der Kurven der Molekularwärme durch die Beziehung:

$$c_m [M_2 (x - y) + M_y y + M_1 (1 - x - y)] =$$
$$= c_2 M_2 (x - y) + c_y . M_y y + c_1 M_1 (1 - x - y)$$

gut darstellen können.

In Fig. 21 ist die Molekularwärme bei 20 bzw. 50° in Abhängigkeit vom analytischen Molbruch, also durch $c_m [M_1 (1 - x) + M_2 x_2]$ dargestellt, die von den additiven, durch die Sehne dargestellten Beträgen

$$M_1 c_1 (1 - x) + M_2 c_2 x$$

in positiver Richtung erheblich abweicht. Bei Einführung der wahren Molbrüche[3]) und obenerwähnter Werte der scheinbaren spezifischen Wärme der Verbindung fallen die beobachteten Werte der Molekularwärme (linke Seite obiger Gleichung) mit den berechneten (rechte Seite der obigen Gleichung) zusammen, wie es auf beistehender Fig. 21 ersichtlich ist[4]).

---

[1]) Hier wäre die Annahme einer endothermen Verbindung ins Auge zu fassen.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 60 ff.; 1913.

[3]) Ueber die Ermittlung der wahren Molbrüche siehe Kap. V, 8.

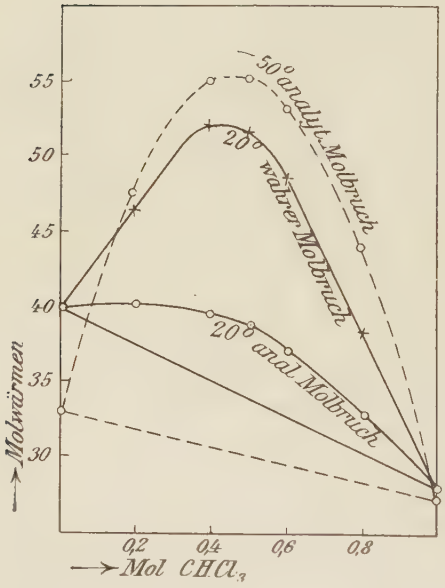
[4]) Die berechneten Werte sind durch die ausgezogene Kurve dargestellt, die auf die wahren Molbrüche bezogenen experimentellen Werte mit + eingezeichnet.

Interessant scheint es, im Hinblick auf das oben Gesagte zu erwähnen, daß die positiven Abweichungen der Molekularwärmen, bezogen auf den analytischen Molbruch, mit sinkender Temperatur größer, mit steigender Temperatur kleiner werden, weil mit steigender Temperatur die Konzentration der Verbindung, die Ursache der positiven Abweichungen, immer kleiner wird. Man sieht dies deutlich aus Fig. 21, wo zum Vergleich die Molekularwärmen, bezogen auf den analytischen Molbruch, bei -50^0 als gestrichelte Kurve eingezeichnet sind.

Die spezifische Wärme von Mischungen ist mit der Mischungswärme durch die Beziehung verbunden:

$$\frac{dQ}{dT} = (c_1 + c_2) - c_m$$

Fig. 21.

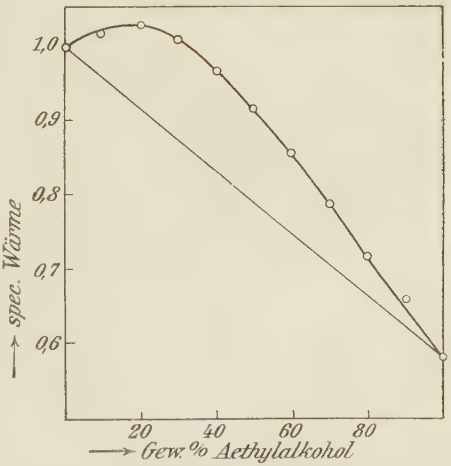


d. h. die Differenz der spezifischen Wärmen der Komponenten vor und nach der Mischung ist gegeben durch den Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme. Nimmt also die Mischungswärme mit der Temperatur ab, wie wir es in den allermeisten Fällen, vornehmlich dann, wenn sich eine exotherme Verbindung der Komponenten bildet, beobachten, so ist die spezifische Wärme der Mischung größer als die der Komponenten, die spezifische Wärmekurve zeigt positive Abweichungen. Additiver Verlauf der spezifischen Wärmekurve wird theoretisch also nur dann zu beobachten sein, wenn sich die Mischungswärme mit der Temperatur nicht ändert, im besonderen Fall auch, wenn die Mischungswärme $= 0$ ist, auf welchen Zusammenhang Bose beim System Aethylalkohol-Methylalkohol, und Schulze und Hoch beim System Benzol-Aethylenchlorid hingewiesen haben.

Empirisch werden wir im Hinblick auf die Fehlergrenze der Messung der spezifischen Wärme sagen dürfen, daß man praktisch

additiven Verlauf auch beobachten dürfte, wenn die Aenderung der Mischungswärme mit der Temperatur klein ist bzw. die Mischungswärme von Null wenig verschieden sein wird. Dies wird bei normalem Verhalten normaler Stoffe der Fall sein, die eine kleine positive Mischungswärme infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Komponenten zeigen, deren Aenderung mit der Temperatur bei der Messung der spezifischen Wärme kaum merkbar ins Gewicht fällt, sowie zweifelsohne bei solchen Systemen, bei denen im betrachteten Temperaturintervalle die gegenseitige Kompensation inverser Einflüsse zu einer von Null nur wenig verschiedenen Mischungswärme führt, oder wo infolge gegenseitiger Kompensation die Aenderung der Mischungswärme praktisch von der Temperatur unabhängig wird.

Fig. 22.



So erklärt sich additiver Verlauf der spezifischen Wärme bei Systemen, die sich, genau betrachtet, gewiß nicht normal verhalten. Negativer Verlauf der spezifischen Wärme wird also dann eintreten, wenn die Mischungswärme mit steigender Temperatur zunimmt. Dies wäre der Fall bei Bildung endothermer Verbindungen oder auch infolge anderer Ursachen, die zur Zunahme der Mischungswärme mit steigender Temperatur führen, wie solche im besonderen für die obengenannten Systeme möglich sind.

Die experimentelle Prüfung obiger thermodynamischer Beziehung erfordert große Exaktheit in der Messung der spezifischen Wärmen einerseits und der Aenderung der Mischungswärmen mit der Temperatur anderseits. Bose hat in dieser Hinsicht die Systeme aus Wasser einerseits und Aethylalkohol, Methylalkohol, Propylalkohol anderseits studiert und gezeigt, daß bei den drei von ihm untersuchten Systemen die Temperaturkoeffizienten der Mischungswärmen nahe zusammenfallen mit den Abweichungen der spezifischen Wärmen der Mischungen vom geradlinigen Verlauf, während im System Methylalkohol-Aethylalkohol, wo die Mischungswärme Null ist, die spezifische Wärme additiv ist.

In den Fig. 22, 23 und 24 ist die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von den Gewichtsbrüchen in den drei von Bose untersuchten Systemen von Wasser einerseits und Alkohol anderseits für eine Temperatur von 25° dargestellt.

Man sieht, daß in allen drei Fällen Maxima der spezifischen Wärmen vorliegen, die, soweit die Versuchsfehler es erkennen lassen, mit steigender Temperatur eine Abflachung erleiden. Es soll jedoch nicht unterlassen werden, auch hier auf die Unstatthaftigkeit zu verweisen, die Lage eines Maximums der spezifischen Wärme, das ja in qualitativer Hinsicht gewiß die Existenz einer Verbindung andeutet.

Fig. 23.

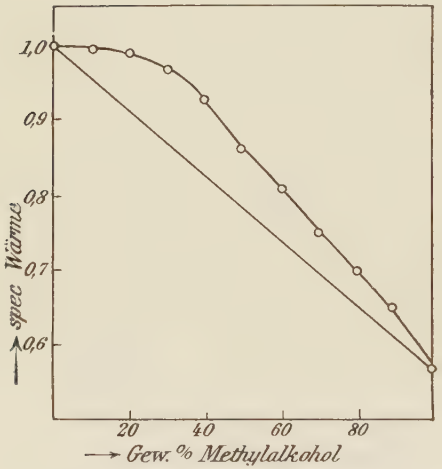
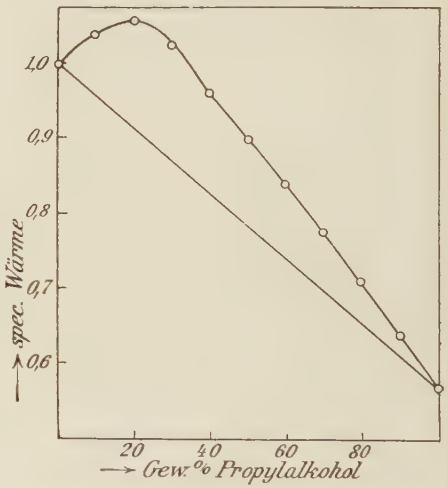


Fig. 24.



mit der Zusammensetzung einer solchen in Einklang bringen zu wollen. und zwar aus denselben Gründen, die es, wie auf S. 58 ausgeführt ist, unrichtig erscheinen lassen, ganz allgemein aus den Maxima der Mischungswärmen auf die Zusammensetzung von Verbindungen zu schließen, im besonderen also dann nicht, wenn die Komponenten assoziiert sind. So ist z. B. der Schluß auf Verbindungen etwa der Formel:

$$CH_3OH \cdot 11\,H_2O \qquad \text{oder} \qquad C_2H_5OH \cdot 6\,H_2O,$$

weil bei den diesen Verbindungen entsprechenden Konzentrationen die Maxima der Abweichungen der spezifischen Wärmen liegen, gewiß unrichtig. Das gleiche gilt auch für die Forderung von Jamin und Amaury[1]), daß die Maxima der spezifischen Wärme und die Dichte

[1]) C. r. **70**, 1237; 1870.

zusammenfallen sollen, was erfüllt sein kann, aber nicht sein muß [1]). Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß das Maximum der Abweichung der spezifischen Wärme mit der Zusammensetzung der Verbindung zusammenfällt. Es wird z. B. sogar notwendigerweise dann eintreten müssen, wenn normale Komponenten in den binären Mischungen nur eine Verbindung bestimmter Zusammensetzung liefern, die ihrerseits direkt in die Komponenten zerfällt. Ein Beispiel eines solchen Falles dürfte in dem von Dolezalek untersuchten System Aether-Chloroform vorliegen.

V. Die Dampfdrucke binärer Mischungen.

1. Allgemeines.

Wenn wir die Abhängigkeit der Dampfdrucke P binärer Mischungen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration betrachten, so erhalten wir eine die Dampfdrucke der beiden reinen Stoffe P_1 und P_2 verbindende Kurve, die, je nach den betrachteten Stoffpaaren, etwa einen der in Fig. 1, Kapitel I, dargestellten Typen aufweist. Im Laufe der Zeit haben sich zahlreiche Gelehrte [2]) die Erforschung der Abhängigkeit der Totaldampfdrucke von der Zusammensetzung der flüssigen Phase zur Aufgabe gestellt, ohne daß diese Frage befriedigend gelöst werden konnte.

Die Lösung derselben gelang bis zu einem gewissen Grade erst Konowalow [3]), der auf die Vorgänge der isothermen Destillation ein dem dritten Newtonschen Bewegungsgesetz (Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung) analoges Prinzip anwandte, daß nämlich bei einer isothermen Veränderung eines aus Dampf und Flüssigkeit bestehenden Gebildes die Aenderung des Druckes in entgegengesetztem Sinne der Aenderung des Volumens erfolgen muß. Hieraus entwickelte er eine Theorie der Destillation, deren Konsequenzen experimentell bestätigt wurden. Im Anschluß diskutierte Verfasser die Möglichkeiten der

---

[1]) Cf. Wüllner, Pogg. Ann. **140**, 478; 1870 und Pagliani, Nuovo Cimento (3) **12**, 229; 1882.

[2]) Magnus, Pogg. Ann. **38**, 481 u. 112, 408; 1861. Regnault, Mem. de l'Acad. de l'Institut de France **26**, 715; 1862. Glücker, Pogg. Ann. **92**, 193; 1854. Berthelot, Ann. Chim. Phys. (4) **1**, 384; 1864. Lict. Ann. **128**, 321; 1863. Wanklyn, Proc. Ld. Roy. Soc. **12**, 53, 1863. Philos. Mag. (4) **45**, 129; 1873. Wüllner, Pogg. Ann. **129**, 353; 1866. Duclaux, Ann. Chim. Phys. (5) **3**; 1874. Brown, Journ. Chem. Soc. **35**, 574; 1879 u. **39**, 517; 1881.

[3]) Wied. Ann. **14**, 289; 1881.

Typen II, IIa und III, IIIa der Totaldruckkurven und gab auch später für die Abweichung von Typus I eine Erklärung, die, wie wir aber im folgenden sehen werden, sich als unzutreffend erwies.

Der von einer binären Mischung zweier Flüssigkeiten entsendete Dampf enthält im allgemeinen in nachweisbarer Menge beide Komponenten. Es setzt sich also der Totaldruck eines jeden binären Gemisches zweier Flüssigkeiten zusammen aus den Partialdrucken p_1 und p_2 der Komponenten. Der Zusammenhang zwischen Totaldruck und dem Partialdruck der Komponenten ist von Dalton experimentell aufgefunden worden. Das nach ihm benannte Partialdruckgesetz wurde von Dalton folgendermaßen formuliert: In einer Mischung chemisch nicht aufeinander wirkender Gase setzt sich der gesamte von der Mischung auf die Gefäßwände ausgeübte Druck einfach aus der Summe der Partialdrucke jedes einzelnen Bestandteiles zusammen [1]).

In der weiteren Folge haben zahlreiche Forscher auf die Bedeutung der Partialdruckkurven für die Erforschung der Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische hingewiesen. So sagt Zawidzki [2]) in seiner klassischen Arbeit über Dampfdruckkurven binärer Gemische einleitend: „Leider ist die Methode des osmotischen Druckes meistenteils nur auf verdünnte Lösungen anwendbar. Bei der Betrachtung konzentrierter und überhaupt irgendwelcher Lösungen müssen wir andere Hilfsgrößen ermitteln, die für das chemische Potential des fraglichen Stoffes maßgebend sind. Für Flüssigkeitsgemische bietet sich uns eine Größe im Partialdruck ihrer Bestandteile.“ Die erste Anregung jedoch zum Studium der Beziehungen der Teildrucke zueinander gab die bahnbrechende Arbeit von Willard Gibbs über das Gleichgewicht heterogener Stoffe, welche neue Methoden in die Thermodynamik einführte, die Thermodynamik chemischer Vorgänge auf breiter Grundlage entwickelte und durch die wichtigen Begriffe der Phase und des thermodynamischen Potentials bereicherte [3]). Etwas später hat Helmholtz [4]) den Begriff der freien Energie eingeführt. Da wir von beiden genannten Funktionen zum Teil später Gebrauch machen, sei über dieselben einiges gesagt.

---

[1]) J. Dalton, Gilb. Ann. **12**, 385; 1803.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900.
[3]) Trans. of the connest. Acad. 1876, III. 108.
[4]) Berl. Akad. Ber. 1882, 22.

2. Freie Energie und thermodynamisches Potential.

Energie und Volumen, durch welche die Entropiefunktion (siehe S. 42 ff.) bestimmt wird, sind für den täglichen Gebrauch unbequeme Größen. Es erscheint daher vorteilhafter, Funktionen herzuleiten, die mit Volumen V und Temperatur T, wie es bei der Einführung der freien Energie geschieht, oder noch besser mit Druck p und Temperatur T, wie es bei der Einführung des thermodynamischen Potentials der Fall ist, zusammenhängen. Nach Helmholtz ist die freie Energie ψ bestimmt durch:

$$\psi = E - TS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

woraus durch Differentiation sich für die Aenderung der freien Energie ergibt:

$$d\psi = dE - TdS - SdT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Nach der Kombination der beiden Hauptsätze ist:

$$dE - TdS = -pdV - T\Delta,$$

also:

$$d\psi = -pdV - \Delta T - SdT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Halten wir Volumen und Temperatur konstant, so erhalten wir:

$$(d\psi)_{V,T} = -\Delta T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Bleibt innerhalb eines konstanten Volumens die Temperatur unverändert, so erleiden in diesem Volumen vorhandene Körper derartige Aenderungen, daß die freie Energie ein Minimum wird. Denn $-\Delta T$ ist stets negativ, so daß auch $d\psi$ negativ ist, d. h. ψ abnehmen muß.

Während also nach S. 43 die Entropie eine Maximumfunktion ist, ist die freie Energie eine Minimumfunktion.

Das thermodynamische Potential Z von Gibbs ist bestimmt durch:

$$Z = \psi + pV \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

und die Aenderung des thermodynamischen Potentials durch

$$dZ = d\psi + pdV + Vdp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Führen wir den obigen Wert, Gleichung 3, für $d\psi$ ein, so wird

$$dZ = -SdT + Vdp - \Delta T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Ist dT und $dp = 0$, also Temperatur und Druck konstant, so folgt:

$$(dZ)_{T,p} = -T\Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Erleidet bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck der Körperkomplex Aenderungen, so wird das thermodynamische Potential ein Minimum. Auch diese Funktion ist demgemäß eine Minimumfunktion: Die totale Aenderung des thermodynamischen Potentials wird gleich sein der Veränderung infolge der Temperaturerhöhung, vermehrt um die Veränderung infolge der Druckvermehrung, vermehrt um die Veränderung infolge der Aenderung der verschiedenen Molekülzahlen, was wir ausdrücken können durch:

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial T} dT + \frac{\partial Z}{\partial p} dp + \frac{\partial Z}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial Z}{\partial n_2} dn_2 + \ldots \quad (9)$$

Mit obiger Gleichung 7 verglichen, ergibt sich dann:

$$\frac{dZ}{dT} = -S \quad \ldots \quad (10)$$

$$\frac{dZ}{dp} = V \quad \ldots \quad (11)$$

und

$$\Sigma\left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} dn_1\right) = -T\Delta \quad \ldots \quad (12)$$

$\frac{\partial Z}{\partial n_1}$, $\frac{\partial Z}{\partial n_2}$ usw. pflegt man mit μ_1, μ_2 als die molekularen Potentiale der verschiedenen Komponenten einer Mischung zu bezeichnen. Dies sind also die Größen, die angeben, wieviel pro Grammmol zum totalen Potential addiert wird, wenn die Zahl der Moleküle der ersten Substanz um dn_1, die der zweiten um dn_2 usw. vermehrt wird. Wir können also Gleichung 12 auch schreiben:

$$\Sigma(\mu_1 dn_1) = -T\Delta \quad \ldots \quad (12)$$

Da im Gleichgewicht $(\Delta Z)_{T,p} = 0$ ist, so muß auch beim Gleichgewicht

$$\Sigma(\mu_1 dn_1) = 0 \text{ sein} \quad \ldots \quad (13)$$

3. Die Partialdruckgesetze von Planck und Nernst.

(Der Teilungssatz.)

Kehren wir nun zu den Gibbsschen Darlegungen zurück. An der angegebenen Stelle hat Gibbs eine allgemeine Theorie der Flüssigkeitsgemische entwickelt. In bezug auf die Theorie der Dampfdrucke findet man bei ihm nur skizzenhaft einige wichtige Sätze an-

gegeben[1]). Unter anderem führt Gibbs aus: „Da die Potentiale der unabhängigen veränderlichen Bestandteile, welche koexistierenden flüssigen und gasförmigen Massen gemeinsam angehören, in beiden gleiche Werte haben, so gewinnt man dadurch das Mittel, um für Flüssigkeiten, wenigstens annähernd, das Potential für jeden unabhängigen Bestandteil zu ermitteln, der im Gaszustande bestehen kann."

Inzwischen hatte van't Hoff[2]) die osmotische Theorie der verdünnten Lösungen entwickelt, nach der für die in Lösung befindlichen Stoffe der osmotische Druck die Rolle einer Intensitätsgröße spielt, analog dem Partialdruck für Gasgemische.

Fußend auf dieser Theorie haben Planck und Nernst eine Theorie der Dampfdrucke verdünnter Lösungen flüchtiger Stoffe zu entwickeln versucht. In diesem Falle können wir von Lösungsmittel und gelöstem Stoff sprechen. Ist P_1 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, P der Totaldruck des gesättigten Dampfes der Lösung, so ist die relative Dampfspannungserniedrigung in verdünnten Lösungen[3]) nach Planck gegeben durch die Differenz der Konzentrationen des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit c_{fl} und Dampf c_D.

$$\frac{P_1 - P}{P_1} = c_{fl} - c_D \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

oder wenn wir die Partialdrucke von Lösungsmittel und gelöstem Stoff p_1 und p_2 einführen

$$\frac{P_1 - (p_1 + p_2)}{P_1} = c_{fl} - c_D = \frac{n}{N+n} - \frac{n'}{N'+n'} \quad . \quad . \quad (15)$$

wo N und N' die Mole des Lösungsmittels in Flüssigkeit und Dampf und n und n' die Mole des gelösten Stoffes in Flüssigkeit und Dampf bedeuten.

Die Gültigkeit der Planckschen Theorie wurde experimentell geprüft von Winkelmann[4]), Gerber[5]), Guglielmo[6]).

Betrachten wir nun den Dampfdruck der einen Komponente als

---

[1]) Duhem, Zeitschr. f. phys. Chem. **8**, 124; 1891.

[2]) Konigl. Svensk. Vetensk. Akad. Handlingar **21**, Nr. 17 u. Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 481; 1887.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 405; 1888.

[4]) Wied. Ann. **39**, 1; 1890.

[5]) Diss. Wolfenbüttel 1892: „Ueber die Zusammensetzung der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen".

[6]) Rend. della Regia Accad. dei Linc. **1**, 1892.

solchen, so erhält man die bekannte van't Hoffsche Dampfdruckformel

$$\frac{P_1 - p_1}{P_1} = \frac{n}{N+n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Die Plancksche Formel wurde unter zwei Voraussetzungen abgeleitet:

1. Der Dampf des Lösungsmittels befindet sich in großem Ueberschuß im Vergleich zu dem des gelösten Stoffes.

2. Der gelöste Stoff hat im Flüssigkeitszustande und im Gaszustande gleiche Molekelgröße.

Nernst[1]) läßt nun beide Beschränkungen fallen, indem er den „Verteilungssatz" anwendet, der von P. Aulich[2]) zuerst skizziert und unabhängig von Nernst[3]) schärfer präzisiert und folgendermaßen formuliert wurde:

Bei gegebener Temperatur besteht für jede Molekülgattung ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen (zwei Lösungsmitteln oder zwischen) einem Lösungsmittel und dem damit im Gleichgewicht befindlichen Gasraum unabhängig davon, welche Molekülgattungen außerdem noch zugegen sind, und unabhängig davon, ob sie mit jener in chemischem Umsatz sich befinden oder nicht.

Der Verteilungssatz von Nernst läßt sich aus dem Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck herleiten, der gegeben ist durch die Beziehung:

$$d\pi = -\frac{v}{V} dp_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

wo p_1 der Partialdruck des Lösungsmittels, v das Molekularvolumen im gasförmigen und V das im flüssigen Zustande bedeuten. Wenn wir zunächst die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten außer acht lassen oder uns auf Mischungen beziehen, in denen der Beeinflussungsfaktor Null wird, so können wir nach S. 31 für $d\pi$ setzen:

$$d\pi = -\frac{RT}{V} d\ln(1-x),$$

woraus folgt:

$$v\,dp_1 = -RT\,d\ln(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 125; 1891.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 105; 1891.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 36; 1890 und 8, 110; 1891.

Kann der Dampf als ideales Gas betrachtet werden, was wir meistens annehmen dürfen, so wird $v = \frac{RT}{p_1}$

$$d \ln p_1 = d \ln (1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

woraus durch Integration folgt:

$$p_1 = P_1 (1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

wo P_1 die Integrationskonstante, der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist.

Ebenso wäre für den zweiten (gelösten) Stoff

$$p_2 = P_2 x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Dies gilt aber nur unter Vernachlässigung der gegenseitigen Beeinflussung der Komponenten im flüssigen Zustande und bei normalem Verhalten der Komponenten. Ganz streng werden diese Beziehungen also gelten, wenn, wie wir noch sehen werden, der Beeinflussungsfaktor α der Komponenten praktisch Null ist, was im Falle idealer Lösung eintreten wird, ein Fall, der, wie erwähnt, wohlgemerkt nur ein Speziallfall normalen Verhaltens normaler Komponenten in binären Flüssigkeitsgemischen ist. Würde, worauf eben der Nernstsche Verteilungssatz Bezug nimmt, eine Aenderung der Molekülzahl in der Mischung eintreten, beispielsweise eine Verbindung der beiden Komponenten vom Betrage y sich bilden, so wäre die Gesamtmolzahl 1 der ursprünglich zusammengebrachten Komponenten, die wir ja immer betrachten, um y vermindert, und wenn die Verbindung im gasförmigen Zustand undissoziiert praktisch nicht vorhanden ist, würde also für die Partialdrucke der Komponenten der binären Flüssigkeit gelten:

$$p_1 = P_1 \frac{(1-x-y)}{1-y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

$$p_2 = P_2 \frac{x-y}{1-y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Falls aber die Verbindung auch in der Gasphase bestünde, außerdem

$$p_y = P_y \frac{y}{1-y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

wo also p_y den Teildruck der undissoziierten Verbindung und P_y den hypothetischen Druck der undissoziierten Verbindung in reinem Zustand bedeuten würde. Man sieht aus dem Gesagten die weittragende

Bedeutung und Anwendung des Nernstschen Teilungssatzes, der auf konzentrierte Systeme strenge nur dann anzuwenden ist, wenn die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten vernachlässigt werden darf. Wir kommen auf diese Beeinflussung und ihre Wirkung weiter unten zurück.

4. Die Margulesschen Beziehungen zwischen den Partialdrucken.

Anschließend an Helmholtz' Ideen hat Duhem[1]) als erster eine vollkommene thermodynamische Theorie der Dampfdrucke binärer Gemische entwickelt[2]). Margules[3]) hat die Duhemschen Betrachtungen in eine der experimentellen Prüfung zugängliche Form gebracht. Die von Margules abgeleitete Beziehung zwischen den Partialdrucken lautet:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln (1-x)} = \frac{d \ln p_2}{d \ln x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

wo p_1 und p_2 die Partialdrucke, $(1-x)$ und x die Gehalte der flüssigen Phase in Molbrüchen sind.

Eine besonders einfache Ableitung dieser Duhem-Margulesschen Differentialgleichung gibt Gahl[4]). Man denke sich n_1 Mol eines Stoffes mit n_2 Mol eines anderen Stoffes vermischt. Die Vermischungsarbeit hat den Wert:

$$A = RT\left(n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + n_2 \ln \frac{P_2}{p_2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

wo p_1 und p_2 die Dampfdrucke im Gemische, P_1 und P_2 die im freien Zustande bedeuten.

Daraus ergibt sich, wenn wir n_1 verändern und n_2 konstant lassen (also Zugabe einer Anzahl Mole der ersten Komponente zu einer konstant gehaltenen Anzahl Mole der zweiten Komponente)

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = RT\left[\ln \frac{P_1}{p_1} + \left(n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial n_2}\right)\right] \quad . \quad . \quad (27)$$

wenn wir die Gasgesetze als gültig ansehen.

Denkt man sich nun den Prozeß so ausgeführt, daß ein Mol des ersten Stoffes dem Gemisch zugefügt wird, so sieht man, daß

[1]) Potential Thermodynamique, Paris 1886.
[2]) C. r. **102**, 1449; 1886.
[3]) Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. (2) **104**, 1243; 1895.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 178; 1900.

dabei nur Arbeit gegen den Druck p_1 geleistet wird; es gilt auch die Gleichung:

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = RT \ln \frac{P_1}{p_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Gleichung 28 und 29 können also nur bestehen, wenn

$$n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{d \ln p_2}{d n_1} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

ist. Ebenso ergibt sich bei Differentiation nach ∂n_2

$$n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial n_2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

wenn man im Sinne behält, daß nur die Konzentration variiert werden darf, daß also nur eine Variable wesentlich ist, die Zusammensetzung, und wenn wir für die Molzahl des ersten und zweiten Stoffes die Molbrüche einführen, so dürfen wir schreiben:

$$(1-x) \frac{\partial \ln p_1}{\partial x} + x \frac{\partial \ln p_2}{\partial x} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

oder

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial \ln (1-x)} = \frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln x} \quad [1] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Zwecks experimenteller Prüfung läßt sich diese Gleichung direkt verwenden, wenn man statt mit Differentialen mit endlichen Differenzen rechnen will oder aber, wenn man für eine Reihe korrespondierender Punkte der beiden Partialdruckkurven ihre Tangenten auf graphischem Wege ermittelt. Beide Verfahren sind ziemlich ungenau. Margules hatte bereits gezeigt, daß diese Differentialgleichung im allgemeinen nur dann integrierbar wird, wenn der funktionelle Zusammenhang zwischen den Größen p_1, p_2 und $(1-x)$ und x gegeben ist. Ein solches Funktionenpaar wäre z. B.

$$p_1 = P_1 (1-x)^\alpha \quad \text{und} \quad p_2 = P_2 x^\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

wo P_1 und P_2 die Dampfdrucke der reinen Stoffe bedeuten.

Wenngleich Margules darauf hinwies, daß eine solche Lösung der Gleichung 25 den physikalischen Bedingungen nicht vollkommen entspricht, so hat Lehfeldt gezeigt[2]), daß in einzelnen Fällen eine

[1]) Weitere Ableitungen der Margulesschen Beziehung gaben: Lehfeldt, Philos. Mag. (5) **40**, 402; 1895. Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 321; 1898. Luther, Ostwalds Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. **3**, 639.

[2]) Phil. Mag. (5) **46**, 42; 1898.

genügende Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten zu finden ist.

Auch die S. 85 gegebenen Gleichungen 20, 21, der Ausdruck des Nernstschen Teilungssatzes, sind ein solches Funktionenpaar, das in einzelnen Fällen den experimentellen Daten genügt. Doch ist dies ein besonderer Fall, und wir dürfen von vornherein darin nicht ein allgemeines Gesetz vermuten.

Eine ganz allgemeine Lösung obiger Differentialgleichungen gibt Margules in folgender Form.

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= P_1(1-x)^{\beta_0} e^{\beta_1 x + \frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3} \\ p_2 &= P_2 x^{\alpha_0} e^{\alpha_1(1-x) + \frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (33)$$

Hier bedeuten α und β Konstanten, zwischen denen zufolge der Differentialgleichung 25 die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \beta_0 &= \alpha_0 - \alpha_1 \\ \beta_1 &= -\alpha_1 \\ \beta_2 &= \alpha_2 + \alpha_3 \\ \beta_3 &= -\alpha_3 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (34)$$

bestehen.

Unter Voraussetzung des van't Hoff-Raoultschen Gesetzes, nach dem die Erniedrigung des Partialdruckes beiderseits in sehr verdünnten Lösungen normal angenommen ist, wird

$$\left.\begin{aligned} \alpha_0 = \beta_0 &= 1 \\ \text{und } \alpha_1 = \beta_1 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (35)$$

so daß die Margulesschen Lösungsgleichungen die Form annehmen:

$$p_1 = P_1(1-x)\, e^{\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\alpha_3}{3}x^3} \quad \ldots \quad (36)$$

$$p_2 = P_2 x\, e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3} \quad \ldots \quad (37)$$

Für Berechnung der Konstantsn α, β kann entweder eine von den gemessenen Partialdruckkurven verwendet werden, oder man bestimmt dieselben nach Margules aus den Tangenten an die Totaldampfdruckkurve P in den Punkten $x = 0$ und $x = 1$ vermittels der folgenden Gleichungen:

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}\right)\log e = \log\left[\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_0 + P_2\right] - \log P_1 \quad . \quad (38)$$

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}\right)\log e = \log\left[P_1 - \left(\frac{\partial P}{d x_1}\right)_1\right] - \log P_2 \quad . \quad (39)$$

5. Prüfung der Margulesschen Beziehungen an isothermen Dampfdruckkurven.

Zawidzki hat an 13 binären Flüssigkeitsgemischen von Komponenten mit normalen und anomalen Dampfdichten wie Total- und Partialdruckkurven, welche die allerverschiedensten Typen (additive, positive und negative) aufwiesen, die Gültigkeit der Margulesschen Beziehung gezeigt.

In folgender Tabelle sind die vom Verf. untersuchten Systeme unter qualitativer Skizzierung des Verlaufes der Totaldruckkurven und der Partialdruckkurven und Angabe der Werte der Koeffizienten α_2 und α_3 wiedergegeben. Innerhalb der Fehlergrenze fallen die berechneten und die beobachteten Werte von P_1, p_1 und p_2 zusammen.

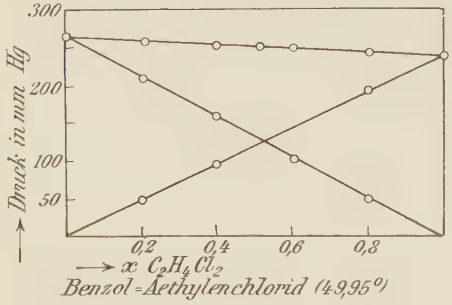
Tabelle 6.

System		Verlauf der		Versuchstemp. in ° C	α_2 [1])	α_3 [1])
		Totaldruck-	Partialdruck-			
Stoff 1 (1 — x)	Stoff 2 x	Kurven				
Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	positiv	positiv	49,99	0,312	— 0.0168
Aethylazetat	Tetrachlorkohlenstoff	positiv	positiv	„	0,302	+ 0,70
Tetrachlorkohlenstoff	Aethyljodid	positiv	positiv	„	0,341	+ 0,184
Aethylazetat	Aethyljodid	positiv mit Maximum	positiv mit stark ausgesprochenem Inflexionspunkt	„	1,297	— 0,832
Schwefelkohlenstoff	Methylal	positiv mit stark ausgespr. Maxim.		35,17	2,9	— 1,89
Schwefelkohlenstoff	Azeton	positiv mit stark ausgespr. Maxim.		„	4,82	— 3,12
Chloroform	Azeton	negativ mit Minimum	negativ	„	2,434	+ 1,478
Essigsäure	Benzol	positiv	positiv	49,99	0,00	+ 3,66
Essigsäure	Toluol	positiv mit Maximum	positiv	69,94	1,006	2,142
Essigsäure	Toluol	positiv mit Maximum	positiv	80,01	1,94	0,45
Essigsäure	Pyridin	negativ mit Minimum	negativ mit stark ausgespr. Inflexionspunkt	„	−7,28	0,0
Pyridin	Wasser	positiv mit Maximum	negativ-positiv	—	—	—
Benzol	Aethylenchlorid	streng additiv	streng additiv	49,99	0	0,0
Propylenbromid	Aethylenbromid	streng additiv	streng additiv	„	0	0.0

[1]) Berechnet aus der Totaldruckkurve nach der Tangentialmethode.

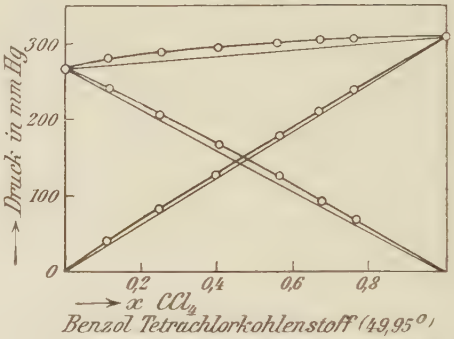
In den Fig. 25—28 sind einzelne Typen der von Zawidzki untersuchten Systeme zur Illustration dargestellt:

Fig. 25.



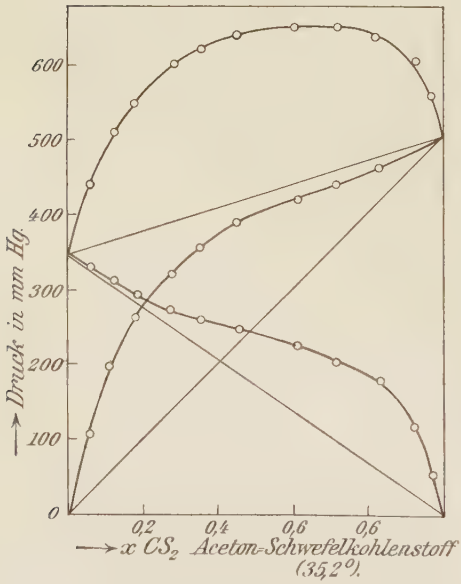
Benzol-Aethylenchlorid, als Beispiel additiven Verhaltens.

Fig. 26.



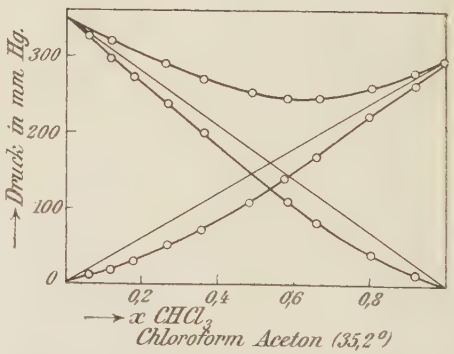
Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, als Beispiel schwach positiver Abweichungen.

Fig. 27.



Schwefelkohlenstoff-Azeton, als Beispiel mit stark positiver Abweichung.

Fig. 28.



Azeton-Chloroform, als Beispiel mit stark negativer Abweichung, die zu einem Minimum führt.

Die übrigen untersuchten Systeme zeigen ganz analogen Verlauf mit diesen einzelnen Typen und, wie erwähnt, kann ihre quali-

tative Zugehörigkeit zu dem einen oder anderen Typus aus der in der Tabelle gegebenen Charakterisierung erschlossen werden.

Beachtenswert ist es, daß Zawidzki die Gültigkeit der Margulesschen Beziehung auch an den Systemen nachweisen konnte, bei denen der Dampf der einen Komponente assoziiert ist. In den Systemen

Essigsäure-Benzol
und Essigsäure-Toluol

ist der Essigsäuredampf zum Teil assoziiert. Der Partialdruck p_1 der Essigsäure setzt sich zusammen aus dem Partialdruck p_1' der einfachen und dem der Doppelmoleküle p_1'' der Essigsäure.

Es gilt nun sowohl für p_1 als p_1' und p_1'' je eine Margulessche Differentialgleichung und jeder Berechnungsart entsprechend eine bestimmte Konstante. In obiger Tabelle 6 beziehen sich die Konstanten auf p_1, den gesamten Teildruck der Essigsäure. In diesem Falle muß der Molbruch so gerechnet werden, daß man für jede Konzentration das „mittlere" Molekulargewicht der Essigsäure, wie es sich unter diesen Bedingungen aus der Dampfdichte ergibt, in Rechnung setzt.

Für den Dampfdruck p_1' der Einzelmoleküle ist naturgemäß das einfache Molekulargewicht, für den Dampfdruck p_1'' der Doppelmoleküle das doppelte Molekulargewicht in Rechnung zu setzen.

Folgende Tabelle 7 S. 92 u. 93 gibt die bei 69,94° am System Essigsäure-Toluol berechneten Werte wieder, für die Teildrucke der einfachen Essigsäuremoleküle (I), der Doppelmoleküle (III) und die Gesamtdrucke (II) der Essigsäure. wo neben den beobachteten die berechneten Werte p_1, p_2 und P stehen; natürlich sind für jeden Fall die Margulesschen Konstanten verschieden. So ist:

		$\frac{\alpha_2}{2}$	$\frac{\alpha_3}{3}$
im Fall	I	0,4	1,4
„ „	II	0,503	0,714
„ „	III	0,921	0,0

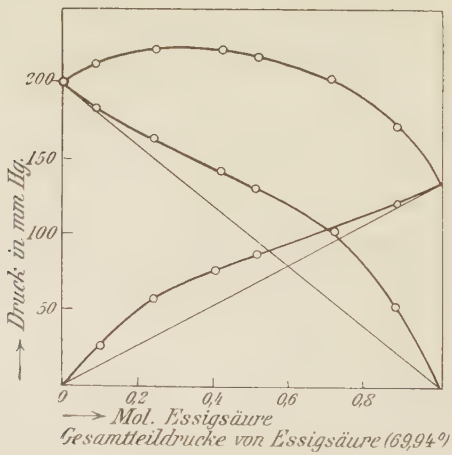
Die drei Fig. 29—31 illustrieren den Verlauf der Total- und Partialdruckkurven in den einzelnen drei Fällen. Ganz ähnliche Berechnungen führt Zawidzki am betreffenden System bei 80,05° aus. Auch hier scheint innerhalb der Fehlergrenze im allgemeinen die Uebereinstimmung der Margulesschen Beziehung mit dem Experiment noch befriedigend.

Ta-

Gewichtsprozent Essigsäure	Mittleres Molgewicht der Essigsäure	Die Konzentration der Lösung wird ausgedrückt durch Molprozent			Im Fall I ist					
		I Einfache Molek.	II Molek. mittl. Mol-Gw.	III Doppelmolek.	p_1 beob.	p_1 berech.	p_2 beob.	p_2 berech.	P beob.	P berech.
9,51	93,1	13,82	9,42	7,48	13,7	16,2	186,1	181,9	199,8	197,2
25,34	98,8	34,27	24,03	20,64	20,5	21,5	167,3	167,5	187,8	189,0
43,15	101,1	53,76	40,88	36,80	24,6	23,9	145,2	153,9	169,8	177,8
53,95	102,1	64,32	51,40	47,38	26,4	25,6	130,7	139,7	157,1	164,6
71,14	103,1	79,12	68,79	65,47	29,2	28,9	101,9	100,3	131,1	129.2
88,79	104,2	92,33	87,50	85,86	31,9	32,9	54,8	43,1	86,8	76,0

Nun betont schon Zawidzki, daß es sich bei den Margulesschen Gleichungen 33 bzw. 36, 37 lediglich um Interpolationsformeln handelt, welche die experimentellen Daten wiedergeben. Direkt sagen

Fig. 29.



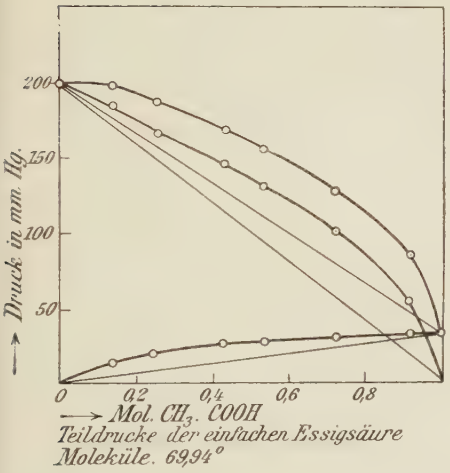
diese Beziehungen nichts aus über das gegenseitige Verhalten der Komponenten im flüssigen Zustande.

Die Konstanten obiger Formeln können also enthalten die Beeinflussung durch Assoziations- oder Dissoziationserscheinungen, aber auch den Faktor der gegenseitigen Beeinflussung der van der Waalsschen Konstanten a und b der Komponenten in der Mischung, der

belle 7.

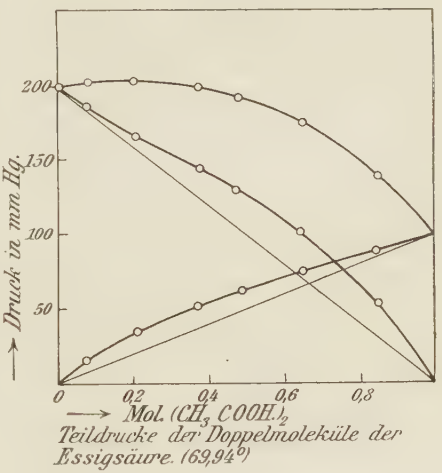
Im Fall III ist						Im Fall II ist					
p_1 beob.	p_1 berech.	p_2 beob.	p_2 berech.	P beob.	P berech.	p_1 beob.	p_1 berech.	p_2 beob.	p_2 berech.	P beob.	P berech.
16,78	16,6	186,1	186,7	202,9	203,3	30,5	33,0	186,1	184,5	216,6	217,5
37,28	37,2	167,3	165,9	204,6	203,1	57,8	59,9	167,3	165,5	225,1	225,4
53,57	53,7	145,2	143,9	198,8	197,6	78,2	77,1	145,2	147,2	223,9	224,3
61,75	61,8	130,7	130,1	192,4	191,9	88,2	85,7	130,7	134,4	218,9	220,1
73,84	73,8	101,9	103,0	175,7	176,8	103,0	100,8	101,9	104,7	204,9	205,5
88,55	88,3	54,8	56,0	143,3	144,3	120,5	120,5	54,8	52,0	175,3	172,5

Fig. 30.



Teildrucke der einfachen Essigsäure Moleküle. 69,94°

Fig. 31.



Teildrucke der Doppelmoleküle der Essigsäure. (69,94°)

im allgemeinen ins Gewicht fallen muß, auch wenn sich der Molekularzustand der Komponenten in der Mischung nicht geändert hat.

6. Die Prüfung der Margulesschen Beziehung an isopiestischen Dampfdruckkurven.

Die Margulesschen Funktionen stellen aber nicht nur die Partialdampfdrucke binärer Systeme bei einer Temperatur dar, also die isothermen Partialdruckkurven, sondern auch die Partialdrucke der Komponenten eines Systems bei konstantem Druck, etwa beim

jeweiligen Siedepunkt unter Atmosphärendruck, wie M. A. Rosanoff und C. W. Easley[1]) gezeigt haben. Verff. führen aus, daß bei unendlicher Verdünnung gemäß dem Raoultschen Gesetz $\frac{p_1}{P_1} = x$, also unabhängig von der Temperatur ist. Sie zeigen weiter, daß man bei organischen Gemischen $\frac{p_1}{P_1}$ fast unabhängig von der Temperatur annehmen kann, indem dieser Wert eine ausschließliche Konzentrationsfunktion ist. Zum Nachweis gehen Verff. aus von der bekannten thermodynamischen Gleichung:

$$\frac{dQ}{dy} = -RT^2 \cdot \frac{d \ln \frac{P_1}{p_1}}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Hier bedeutet $\frac{dQ}{dy}$ die Verdünnungswärme, d. h. die Wärmetönung bei Zusatz von einem Mol Flüssigkeit zu einer unendlichen Menge Gemisch, das y Mole jener Flüssigkeit (Lösungsmittel) und 1 Mol irgendeiner Substanz enthält. P_1 ist, wie immer, Dampfdruck vom reinen Lösungsmittel, p_1 der Partialdruck desselben.

Betrachten wir die binäre Mischung, aus $(1-x)$ Molen Lösungsmittel und x Molen gelöster Substanz bestehend, so wird:

$$y : 1 = (1-x) : x$$

$$y = \frac{1-x}{x}$$

und $dy = -\frac{dx}{x}$ in die obige Gleichung 39 eingesetzt

$$-x \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{p_1}$$

$$\frac{\delta}{\partial T} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{x}{RT^2} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

Bei unendlicher Verdünnung wird $x = 0$ und damit $\frac{\delta}{dT} \cdot \ln \frac{P_1}{p_1} = 0$, der Ausdruck des Raoultschen Gesetzes, nach dem die relative Dampfdruckerniedrigung in unendlich verdünnten Lösungen von der Temperatur unabhängig ist.

Das Raoultsche Gesetz kann aber mit einer für praktische Zwecke erlaubten scheinbaren Annäherung für alle möglichen binären

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 641; 1910.

Mischungen, wenigstens von solchen von Nichtelektrolyten, erweitert werden. Verff. zeigen dies im Fall Toluol und Schwefelkohlenstoff, wo beim Mischen nach Linebarger[1]) eine beträchtliche Wärmeabsorption stattfindet. Es ist hier

$1-x$	$x\frac{\partial Q}{\partial x}$	$\frac{d}{dT}\ln\frac{P_1}{p_1}$ [2])
0,3	− 53,39	+ 0,00027
0,5	+ 1,29	− 0,0000064
0,8	+ 23,32	− 0,000117

Auf diese Weise würde eine Temperaturänderung von 10° bei den Punkten $(1-x)=0{,}3,\ 0{,}5,\ 0{,}8$ eine Aenderung des Wertes von $\ln\frac{P_1}{p_1}$ um 0,25, 0,006 und 0,012 % bewirken. Es wird also bei mäßigen Temperaturänderungen, selbst von 40—50°, die Aenderung von $\ln\frac{P_1}{p_1}$ und infolgedessen auch $\frac{P_1}{p_1}$ für alle gewöhnlichen Zwecke im Hinblick auf die hier eintretenden Wärmetönungen über das gesamte Mischungsgebiet zu vernachlässigen sein. Es sind also $\frac{p_1}{P_1}$ und ebenso $\frac{p_2}{P_2}$ nur Konzentrationsfunktionen und unabhängig von der Temperatur und damit die Koeffizienten der Margulesschen Beziehung praktisch auch nur Konzentrationsfunktionen. Es werden sich also mit Hilfe der Margulesschen Funktionen isopiestisch gemessene Partialdampfdrucke ebenso darstellen lassen, wie isotherme.

Während Margules selbst und später Zawidzki die Exponenten nur bis zur dritten Potenz berechneten, fügen Rosanoff und Easley die vierten Potenzen der Konzentration und der Konstanten α_4 und β_4 zu und verwandeln die Beziehungen[3]) in:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= P_1 x\, e^{\frac{\alpha}{2}(1-x)^2+\frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3-\frac{\alpha_4}{4}(1-x)^4} \\ p_2 &= P_1(1-x)\, e^{\frac{\beta_2}{2}x^2+\frac{\beta_3}{3}x^3+\frac{\beta_4}{4}x^4} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (41)$$

wo zwischen den Koeffizientengruppen die Beziehungen herrschen

$$\beta_2=\alpha_2+\alpha_3+\alpha_4 \qquad \beta_3=-\alpha_3-2\alpha_4 \qquad \beta_4=\alpha_4 \quad . \quad (42)$$

Verff. vereinigen beide Gleichungen zu einer, woraus

[1]) Physical Review **3**, 428; 1826.

[2]) $T = 316$ (d. i. ca. 43°) und $R = 2$.

[3]) Hier sind die Bezeichnungen von $(1-x)$ und x vertauscht gegen die frühere Bezeichnungsweise auf S. 88.

$$\ln \frac{p_1(1-x)}{p_2} = \ln \frac{P_1}{P_2} + \alpha_2\left[(1-x) - \frac{1}{2}\right] + \frac{\alpha_3}{2}\left[(1-x)^2 - \frac{1}{3}\right] + \\ + \frac{\alpha_4}{3}\left[(1-x)^3 - \frac{1}{4}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

folgt. Auf Grund der Messungen finden Verff. die numerischen Werte der Koeffizienten einschließlich derjenigen von $\ln \frac{P_1}{P_2}$ nach der Methode der kleinsten Quadrate. Der hierbei erhaltene Wert von $\ln \frac{P_1}{P_2}$ entspricht annähernd demjenigen bei der mittleren in Frage kommenden Temperatur. Ich lasse eine Uebersicht über die vom Verf. beim Siedepunkt untersuchten Systeme mit den Koeffizienten und der Charakteristik der Partialdruckkurven folgen.

Tabelle 8.

System	$\ln \frac{P_1}{P_2}$	α_2	α_3	α_4	α_5	Bemerkung über den Verlauf der Partialdruckkurven
Benzol-Tetrachlorkohlestoff	+ 0,097291	+ 0,22284	− 0,31950	+ 0,4465	—	Benzol leicht negativ, CCl_4 leicht positiv
Benzol-Aethylenchlorid	− 0,06854	− 0,066679	+ 1,0587	− 1,5598	—	Nahezu additiv
Schwefelkohlenstoff-Azeton	a) + 0,36248	+ 4,4425	− 3,1308	—	—	C_2S positiv-negativ[1]. Azeton negativ-positiv. Mit 3 Gliedern (a) werden die Versuche nicht gut wiedergegeben, sondern erst mit 5 Gliedern (b)
	b) + 0,35418	+ 7,3601	22.963	+ 37,445	− 20,879	
Chloroform-Azeton	a) − 0,14773	− 1,6860	0,26970	− 1,7022	—	$CHCl_3$ negativ-positiv, Azeton positiv-negativ
	b) − 0,14462	− 2,1569	+ 3,3480	− 6,2122	+ 5,1637	
Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoff	+ 0,9436	+ 0,69682	− 0,90708	+ 0,40993	—	C_2S positiv, CCl_4 negativ
Essigsäure-Benzol	− 1.3093	+ 0.98625	+ 0,52373	+ 0,84538	—	Essigsäure negativ, Benzol positiv

[1]) Bei dieser Charakteristik ist zuerst der Teil der Partialdruckkurve genannt, in dem die Konzentration an genanntem Stoff kleiner ist.

Aus den Rosanoff-Easleyschen Versuchen geht zweifelsohne hervor, daß auch ihre isopiestischen Dampfdruckmessungen durch die Margulesschen Lösungsfunktionen darstellbar sind, also die Partialdrucke bei konstantem Totaldruck und wechselnder Temperatur nur von der Konzentration abhängen.

Berücksichtigt man nur zwei Koeffizienten in den Margulesschen Lösungsfunktionen, so sieht man, daß die aus den isopiestischen Messungen Rosanoffs und den isothermen Messungen Zawidzkis berechneten Werte von α_2 und α_3 gut übereinstimmen. So wurde für das System Schwefelkohlenstoff-Azeton gefunden:

von Rosanoff	von Zawidzki
$\alpha_2 + 4{,}4426$	$+ 4{,}82$
$\alpha_3 - 3{,}1308$	$- 3{,}12$

Daß der Unterschied der beiden Werte von α_2 nicht auf dem Einfluß der Temperatur beruht, sondern auf einem Fehler, der in Zawidzkis graphischer Methode zur Bestimmung seiner Konstanten liegt, illustriert Rosanoff dadurch, daß er zeigt, daß seine Konstante Zawidzkis eigene Beobachtungen besser wiedergibt, als bei Zugrundelegung der Zawidzkischen Konstanten.

Mol % CS_2 in der Flüssigkeit	Mol % CS_2 im Dampf		
	beobachtet von Zawidzki	berechnet mit α_2 nach Rosanoff	berechnet mit α_2 nach Zawidzki
18,57	46,66	45,0	48,5
28,15	54,27	53,7	56,7
35,26	57,77	57,8	60,1
45,02	61,18	61,5	62,7
57,16	64,37	64,6	64,4
67,13	66,81	66,9	65,7
72,08	68,31	68,3	66,6
82,80	72,07	72,4	70,3
92,16	80,09	81,8	78,2

Die Unterschiede zwischen Rosanoffs und Zawidzkis Versuchen an beiden Enden sind nach Rosanoff darauf zurückzuführen, daß eine Gleichung mit drei Gliedern die Versuchsergebnisse nicht genau wiederzugeben vermag.

7. Graphische Zerlegung der Totaldruckkurven in die Partialdruckkurven nach Bose.

Und nun einiges über die experimentelle Bestimmung der Partialdruckkurven.

Dieselbe erfolgt im Prinzip derart, daß man von einer verhältnismäßig großen Menge der Mischung eine verhältnismäßig kleine Menge abdestilliert, sei es bei bestimmter, für alle Mischungen konstanter Temperatur (isotherme Messung), sei es beim Siedepunkt der Mischung (isopiestische Messung). Hierbei muß vor allem zur Vermeidung der Fehler darauf gesehen werden, daß die Menge abdestillierten Dampfes die Konzentration der ursprünglichen Mischung praktisch nicht ändert.

Aus der Zusammensetzung des kondensierten Dampfes lassen sich nun ohne weiteres die Partialdrucke der beiden Komponenten ermitteln. Die Zusammensetzung findet man ihrerseits in der Weise, daß man z. B. den Brechungsexponenten bestimmt, nachdem man vorher die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von der Konzentration der binären Mischung des betreffenden Systems festgestellt hat. Es läßt sich dann aus dem gefundenen Brechungsexponenten des kondensierten Destillates ohne weiteres seine Zusammensetzung interpolatorisch ermitteln. Diese geschilderte Methode, wie sie sowohl von Zawidzki als von Rosanoff angewendet wurde, ist oft mit erheblicher Mühe verbunden und kann auch oft nur mit geringer Genauigkeit durchgeführt werden.

Bose[1]) hat bereits darauf hingewiesen, daß im Hinblick auf die relativ viel größere Schwierigkeit bei Messung der Partialdrucke als der der Totaldrucke es zweckdienlich sein dürfte, eine vorgegebene Beobachtungsreihe der Totaldrucke $(p_1 + p_2) = f(x)$ mit Hilfe der Duhem-Margulesschen Differentialgleichungen in die Einzeldrucke p_1 und p_2 zu zerlegen.

Eine solche graphische Näherungsmethode der Zerlegung der Total- in Partialdruckkurven wurde von A. Marschall[2]) und von Bose[3]) gegeben. Zu diesem Zwecke befreit Bose die Duhem-Margulessche Gleichung zunächst von den Logarithmen:

$$\frac{dp_1}{dx} \cdot \frac{x}{p_1} = -\frac{dp_2}{dx} \cdot \frac{(1-x)}{p_2} \quad \ldots\ldots \quad (44)$$

und bringt sie auf die vorteilhaftere Gestalt:

$$\frac{p_1}{p_2} = -\frac{x}{1-x} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}} \quad \ldots\ldots \quad (45)$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 480.
[2]) Trans. Chem. Soc. **89**, 1350; 1906.
[3]) Phys. Zeitschr. **8**, 350; 1907.

Man kann nunmehr ein kombiniertes, graphisches und rechnerisches Näherungsverfahren anwenden, mittels dessen es gelingt, $p = p_1 + p_2$ in die Einzelteile p_1 und p_2 zu zerlegen.

Die Funktion verläuft zwischen 0 und 1 derart, daß sie bei 0 den Wert p_1, bei 1 den Wert p_2 hat, die den reinen Substanzen 1 und 2 zukommen. Im übrigen ist von p nur zu verlangen, daß es im ganzen Intervall von 0—1 eindeutig positiv und stetig sei, weil negative Dampfdruckkurven (nicht negativ im Sinne unserer Definition nach der Richtung der Abweichungen von der Mischungsregel) keine physikalische Bedeutung haben.

Ist p gegeben, so sind damit und durch die Differentialgleichung p_1 und p_2 eindeutig bestimmt, denn nur eine innere Teilung jeder Ordinate p hat einen physikalischen Sinn.

Es läuft dies also auf eine Aufgabe hinaus, die sich folgendermaßen formulieren läßt:

Die Reihe der p-Werte ist derartig in zwei Reihen von Summanden p_1 und p_2 zu zerlegen, daß für jedes x

$$\frac{p_1}{p_2} = -\frac{x}{(1-x)} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}} \text{ ist} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

Zu diesem Zwecke zeichnet man die p-Kurve möglichst genau und legt auf Grund dieser graphischen Darstellung eine Tabelle an, die in gleichen, kleinen Intervallen und zwar 0,05 von x die Werte von p wiedergibt. Nunmehr zeichnet man willkürlich zwei einander ähnliche glatte Kurven für die Partialdrucke p_1 und p_2, für die man zunächst nur die Bedingung genügen läßt, daß für die Meßpunkte die Summe der beiden Partialdruckordinaten stets innerhalb der graphischen Konstruktionsfehler den Wert der jeweiligen Ordinaten für p ergibt. Mit den so erhaltenen Ausgangswerten von p_1 und p_2 bildet man einerseits den Ausdruck $\frac{p_1}{p_2}$, anderseits entnehme man möglichst genau der Zeichnung die Tangentenrichtung $\frac{dp_1}{dx}$ und $\frac{dp_2}{dx}$ und bilde den Ausdruck

$$-\frac{x}{(1-x)} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$$

Dieser Ausdruck ergibt sich natürlich infolge der ursprünglich willkürlichen Zeichnung nicht gleich $\frac{p_1}{p_2}$, weil die p_1- und p_2-Kurven noch nicht die richtige Form haben. Nun zeichnet man die gefundenen $\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$-Werte vorteilhaft zunächst einmal als Funktion von x und legt eine glatte Kurve hindurch, wodurch die Fehler der einzelnen Werte teilweise ausgeglichen werden. Aus den auf diese Weise ermittelten Werten von

$$-\frac{x}{1-x}\cdot\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}} \quad \text{und} \quad \frac{p_1}{p_2}$$

nimmt man nunmehr einen mittleren Wert und berechnet mit diesen so korrigierten Werten $\frac{p_1}{p_2}$ unter Verwendung gegebener p-Werte die ersten Näherungswerte von p_1 und p_2. Diese zeichnet man nun und gleicht sie graphisch aus unter steter Einhaltung der Bedingung, daß die Summe beider gleich p sein muß.

Für die Wahl eines Zwischenwertes ist zu beachten, daß im mittleren Gebiet meist $\frac{p_1}{p_2}$ genauer ist als der andere Ausdruck, an den Enden des Gebietes aber umgekehrt. Man hat also im mittleren Gebiet eventuell dem Ausdruck $\frac{p_1}{p_2}$, an den Enden aber dem Ausdruck $-\frac{x}{1-x}\cdot\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$ größeres Gewicht beizulegen.

Mit den so erhaltenen Näherungswerten zeichnet man von neuem die nun verbesserten Partialdruckkurven p_1 und p_2 und wiederholt von diesen neuen Kurven ausgehend das beschriebene Verfahren, indem man die $\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$-Werte bildet, sie graphisch ausgleicht, Zwischen-

werte von $\frac{p_1}{p_2}$ und $-\frac{x}{1(-x)} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$ sucht und mittels p eine Reihe zweiter Annäherungswerte von p_1 und p_2 erhält. Gegebenenfalls wiederholt man dieses Verfahren noch ein drittes Mal, um dritte Annäherungswerte für p_1 und p_2 zu gewinnen.

Diese Methode erfordert Geduld und zeichnerisches Geschick, führt aber schließlich zu exakten Resultaten, wie Bose gezeigt hat.

Bei Prüfung der graphischen Methode an möglichst komplizierten Beobachtungsreihen von Zawidzki ergab sich, daß bei derartigen Zerlegungen die Abweichungen von den Beobachtungen sich noch besser anpaßten, als die geschlossene Interpolationsformel, die Zawidzki zu seinen eigenen Beobachtungen verwendet hat und die sich aus der Margulesschen Differentialgleichung ergibt, wie folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 9.

System		Essigsäure-Pyridin		Schwefelkohlenstoff-Azeton	
Partialdrucke		Essigsäure	Pyridin	Schwefelkohlenstoff	Azeton
Mittlerer Fehler in mm	nach Zawidzki	2,6	5,0	9	6,1
Mittlerer Fehler in % des mittleren Dampfdruckes	nach Zawidzki	3,1	11,7	1 3	2,7
Mittlerer Fehler in mm	nach Bose	1,3	1,8	3,4	2,8
Mittlerer Fehler in % des mittleren Dampfdruckes	nach Bose	1,6	4,2	0,5	1,2
Mittlerer Fehler in mm	nach Marschall	—	—	4,0	4,3
Mittlerer Fehler in % des mittleren Dampfdruckes	nach Marschall	—	—	0,6	1.9

Diese Methode kann also dann Verwendung finden, wenn die direkte Messung der Partialdrucke mit allzugroßer Mühe verbunden ist und mit zu geringer Genauigkeit durchgeführt werden kann.

8. Versuche zur Deutung der verschiedenen Typen der Dampfdruckkurven.

Wie bereits oben erwähnt, werden in einzelnen Fällen die Koeffizienten der Margulesschen Lösungsfunktionen praktisch Null. Es gehen dann die Gleichungen für die Partialdrucke in die Gleichungen einer Geraden über, indem

$$p_1 = P_1(1 - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

$$p_2 = P_2 x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

wird. In diesem Falle also sind die Partialdruckkurven wie die Totaldruckkurve, für die

$$P = p_1 + p_2 = P_1 - P_1 x + P_2 x = x(P_2 - P_1) + P_1 \quad . \quad (46)$$

gilt, Gerade, also die Partial- und Totaldrucke sind eine lineare Funktion der Zusammensetzung. Im weiteren folgt, daß das Konzentrationsverhältnis in der Dampfphase zu dem in der flüssigen Phase konstant ist:

$$\frac{\frac{p_1}{p_2}}{\frac{(1-x)}{x}} = \frac{P_1}{P_2} = \text{konst.}$$

In einem solchen Falle würde also das Henrysche Absorptionsgesetz, das streng nur für verdünnte Lösungen gilt, über das gesamte Konzentrationsgebiet gelten. Mit anderen Worten: Es wird der Löslichkeitskoeffizient dem Verhältnis der Konzentrationen der reinen Flüssigkeit im dampfförmigen und flüssigen Zustande gleich.

I. Ein derartig geradliniger Verlauf der Totaldampfdruckkurve wurde an folgenden Systemen beobachtet:

Hexan-Oktan [1])	Aethylenbromid-Propylenbromid [2])
Aethylazetat-Aethylpropionat [1])	Benzol-Chlorbenzol [4])
Benzol-Toluol [1])	Benzol-Brombenzol [4])
Toluol-Aethylbenzol [1])	Toluol-Chlorbenzol [4])
Chlorbenzol-Brombenzol [1])	Toluol-Brombenzol [4])
Methylalkohol-Aethylalkohol [1])	$CO_2 + CH_3Cl$ (bei 9,5°) [5])
Aethylenchlorid-Benzol [2]), [3])	$ClCl_4 + C_7H_8$ (bei 50°) [6])

[1]) S. Young, Journ. Chem. Soc. **81**, 768; 1902 und **83**, 68; 1903.

[2]) Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900.

[3]) Nach A. Schulze und H. Hock ist die Dampfdruckkurve additiv bei 8,75°, 25°, 50° und 95°.

[4]) Linnebarger, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690; 1895.

[5]) Hartmann, Comm. from the Physic. Lab. Leiden Nr. 43, 1898.

[6]) Lehfeldt, Philos. Mag. (5) **40**, 398, 1895; **46**, 42, 1898; **47**, 284, 1899.

Wie wir sehen, handelt es sich in fast allen Fällen um Systeme normaler Komponenten. Wir dürfen also hier aus dem geradlinigen Verlauf der Dampfdruckkurve schließen, daß sie sich im Gemisch normal verhalten, wobei der Beeinflussungsfaktor praktisch von Null nicht verschieden sein wird, d. h. also praktisch $b_1 \sqrt{a_2} = b_2 \sqrt{a_1}$ ist, was meist bei naheliegenden kritischen Drucken mit einiger Annäherung erfüllt sein wird. So ist z. B. der kritische Druck

von Hexan . . .	29,8	von Oktan . . .	25,2
„ Chlorbenzol . .	44,6	„ Brombenzol . .	44,6
„ Aethylenchlorid	53,0	„ Benzol . . .	50,0

Nur ein System, Methylalkohol-Aethylalkohol, mit ausgesprochen assoziierten Komponenten zeigt geradlinigen Verlauf. Nach dem früher Gesagten dürfen wir hier keineswegs auf normales Verhalten der Komponenten schließen, wie leicht einzusehen ist, sondern werden annehmen müssen, daß der geradlinige Verlauf auf zufällige Kompensationswirkung zweier inverser Einflüsse zurückzuführen ist.

Ueberblicken wir die übrigen bisher untersuchten binären Dampfdruckkurven, sofern die beiden Stoffe im gesamten Konzentrationsgebiet mischbar sind.

II. Positive Kurven ohne Maximum wurden gefunden bei folgenden Systemen:

Tetrachlorkohlenstoff-Aethyljodid [1])	Aethylbromid-Aethyljodid [10])
„ -Benzol [1])	Schwefelkohlenstoff-Benzol [8]), [9]), [14]), [13]), [11])
„ -Chloroform [2])	
„ -Toluol [3]), [12])	Aethylalkohol-Aether [7]), [2])
„ -Chlorbenzol [4])	„ -Azeton [2]), [6])
„ -Schwefelkohlenstoff [5]), [8]), [13])	Methylalkohol-Azeton [2]), [7]) (nach Petit liegt ein Maximum vor)

[1]) Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900. (Auch die Partialdruckkurven sind positiv.)

[2]) Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317; 1899.

[3]) Linnebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 615 u. 619; 1895.

[4]) Kohnstamm, Diss. Amsterd. 1902.

[5]) Berthelot, C. r. **57**, 430; 1863.

[6]) Thayer, Journ. Phys. Chem. **3**, 36; 1899.

[7]) Petit, Journ. Phys. Chem. **3**, 349; 1899.

[8]) Regnault, Mém. de l'Acad. de France **26**, 715; 1862.

[9]) Haywood, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 994; 1899.

[10]) Guthrie, Phil. Mag. (5) **18**, 495; 1884.

[11]) Carveth, Journ. of Phys. Chem. **3**, 193; 1899.

[12]) Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **40**, 398; 1895 und (5) **46**, 42; 1898.

[13]) Brown, Journ. Chem. Soc. **39**, 304; 1881.

[14]) Guglielmo, Rend. R. Accad. dei Linc. (5) **1**, 242, 294; 1892.

Amylalkohol-Benzol [3])
„ -Hexan [3])
Azeton-Aether [2]), [11])
„ -Phenol [4])
Essigsäure-Benzol [1])
Amylen-Nitrobenzol [5])
Methyljodid-Nitrobenzol [5])
Wasser-Essigsäure [12])
„ -Propionsäure [12])
„ -Azeton [10])
Kohlendioxyd-Schwefelsäure [8])
„ -Schwefelkohlenstoff [9])
Schwefeldioxyd-Kohlensäure [7])
Sauerstoff-Stickstoff [6])

Gleichzeitiges Auftreten eines Maximums beobachtet man bei den Systemen:

Tetrachlorkohlenstoff-Aethyljodid [13])
„ -Methylalkohol [14])
„ -Aethylalkohol [15])
„ -Azeton [15])
„ -Aethylazetat [13])
Aethyljodid-Aethylazetat [13])
„ -Methylalkohol [16])
„ -Aethylalkohol [16])
„ -Propylalkohol [16])
„ -Isopropylalkohol [16])
„ -Azeton [16])
„ -Nitromethan [18])
„ -Hexan [18])
Isobutyljodid-Methylalkohol [16])
„ -Aethylalkohol [16])
„ -Propylalkohol [16])
Isobutyljodid-Isopropylalkohol [16])
„ -Isobutylalkohol [16])
„ -Amylalkohol [16])
Amyljodid-Propylalkohol [17])
Amylbromid-Propylalkohol [17])
„ -Isobutylalkohol [17])
„ -Amylalkohol [17])
Aethylenbromid-Isobutylalkohol [16])
„ -Amylalkohol [16])
Schwefelkohlenstoff-Methylal [13])
„ -Aethylbromid [16])
„ -Methylazetat [16])
„ -Aethyljodid [16])
„ -Azeton [16]), [13])
„ -Isopropylalkohol [16])
„ -Aethyläther [16])

[1]) Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900. (Auch die Partialdruckkurven sind positiv.)

[2]) Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317; 1899.

[3]) Young, Journ. Chem. Soc. **81**, 768; 1902 u. **83**, 68; 1903.

[4]) Schreinemaker, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 485; 1902.

[5]) Konowalow, Drud. Ann. **10**, 360, 136; 1903.

[6]) Linde, Zeitschr. d. ges. Kälte-Ind. **5**, 197; 1893 und E. C. Baly, Phil. Mag. (5) **49**, 517; 1900.

[7]) A. Blümcke, Wied. Ann. **34**, 10; 1888 und **36**, 911; 1889. F. Caubet, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 257; 1902.

[8]) de Khanikoff et W. Louguinine, Ann. Chim. Phys. (4) **11**, 412; 1867 und S. Setschenow, Ann. Chim. Phys. (6) **25**, 226; 1892.

[9]) Woukoloff, C. r. **108**, 677; 1889.

[10]) Carveth, Journ. of Phys. Chem. **3**, 193; 1899.

[11]) Cunaeus, Diss. Amsterd. 1909; Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 232, 1901.

[12]) Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34; 1881.

[13]) Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900.

[14]) Haywood, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 999; 1899.

[15]) Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317; 1899.

[16]) A. Ryland, Amer. Chem. Journ. **22**, 384; 1899.

[17]) Holley, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 457; 1902.

[18]) Halban, Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 129.

Schwefelkohlenstoff-Aethylazetat [4])
„ -Aethylalkohol [22]), [4])
Hexan-Propylalkohol [16])
„ -Isobutylalkohol [16])
„ -Benzol [17])
Aethan-Stickoxydul [15])
Aethan-Azetylen [15])
„ -Chlorwasserstoff [14])
Benzol-Aethylazetat [1]), [4])
Methylalkohol-Azeton [4]), [3])
„ -Methylazetat [4]), [12])
„ -Aethylazetat [4])
„ -Chloroform [3]), [4]), [6])
„ -Methylzyanid [8])
„ -Benzol [2]), [4])
Aethylalkohol-Chloroform [3]), [4]), [7])
„ -Aethylazetat [4])
„ -Methylzyanid [8])
„ -Benzol [2]), [4]), [9])
„ -Toluol [9]), [16])
Propylalkohol-Benzol [4]), [13])
„ -Toluol [4])
Isopropylalkohol-Aethylazetat [4])
Isopropylalkohol-Benzol [4]), [13])
Isobutylalkohol-Benzol [4]), [13])
„ -Toluol [4])
Tert. Butylalkohol-Benzol [13])
Amylalkohol-o-Xylol [4])
„ -m-Xylol [4])
„ -p-Xylol [4])
„ -Amylazetat [12])
Allylalkohol-Benzol [4])
„ -Toluol [4])
Azetan-Methylazetat [4])
Essigsäure-m-Xylol [4])
„ -Toluol [1])
Buttersäure-Brombenzol [1]), [4])
Wasser-Aethylalkohol [3]), [13]), [18]), [23])
„ -Propylalkohol [3]), [18])
„ -Isopropylalkohol [4]), [10]), [13]), [19])
„ -Tert.-Butylalkohol [11]), [13])
„ -Allylalkohol [20])
„ -Buttersäure [18]), [20]), [4])
„ -Chloral [21])
„ -Pyridin [1]), [5])

---

[1]) Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900.
[2]) Haywood, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 999; 1899.
[3]) Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317; 1899.
[4]) A. Ryland, Amer. Chem. Journ. **22**, 384; 1899.
[5]) Goldschmied und Constam, Ber. **23**, 1587; 1890.
[6]) Petit, Journ. of Phys. Chem. **3**, 349; 1899.
[7]) Thayer, Journ. of Phys. Chem. **3**, 36; 1899.
[8]) Vincent et Delachanel, Ann. Chim. Phys. (5) **20**, 207.
[9]) Lehfeldt, Philos. Mag. (5) **40**, 397; 1895 und (5) **46**, 42; 1898.
[10]) Linnemann, Lieb. Ann. **136**, 37; 1865.
[11]) Buterlow, Lieb. Ann. **162**, 228, 1892.
[12]) Holley, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 457; 1902.
[13]) S. Young und E. C. Fortey, Journ. Chem. Soc. **81**, 717, 739, **83**, 45; 1903
[14]) N. Quint, Diss. Amsterdam 1900.
[15]) Kuenen, Phil. Mag. (5) **40**, 173; 1895; **44**, 179; 1897 und Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 667; 1897.
[16]) S. Young, Journ. Chem. Soc. **81**, 768; 1902; **83**, 68; 1903.
[17]) D. H. Jakson und S. Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 922; 1898.
[18]) Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34; 1881.
[19]) Erlenmeyer, Lieb. Ann. **126**, 305; 1863.
[20]) Konowalow, Berl. Ber. **17**, 1531; 1889.
[21]) J. C. Christensen, Journ. Phys. Chem. **4**, 585; 1900.
[22]) Aluard, Ann. Chim. Phys. (4), **1**, 243; 1864 und Berthelot, C. r. **57**, 410; 1863.

III. Negativer Verlauf der Totaldampfdruckkurven wurde gefunden bei folgenden 12 Systemen:

Chloroform-Benzol [1], [2]	Methylalkohol-Aether [1]
„ -Toluol [1], [2]	Aethylalkohol-Ammoniak [4]
„ -Aethyläther [1]	Propylalkohol-Ammoniak [4]
Benzol-Aethylbromid [5]	Isobutylalkohol-Ammoniak [4]
„ -Azeton [1]	Paraldehyd-Azetaldehyd [6]
„ -Aether [1]	Wasser-Glyzerin [3]

Das gleichzeitige Auftreten eines Minimums [7] wurde beobachtet bei den Systemen:

Ameisensäure-Pyridin [9], [10]	Essigsäure-Picolin [16]
„ -Picolin [10]	Propionsäure-Pyridin [9], [10]
„ -Trimethylamin [16]	Azeton-Chloroform [11], [12], [13]
Essigsäure-Triäthylamin [10]	Methylazetat-Chloroform [13]
„ -Pyridin [9], [10], [12]	Wasser-Hydrazin [15]
„ -Trimethylamin [16]	Salzsäure-Methyläther [8], [14]

Als Beispiele von Systemen mit Inflexionspunkten, also positiv-negative Dampfdruckkurven wären zu erwähnen die Systeme:

Wasser-Methylalkohol [17]	Aethyläther-Anilin [20]
Amylen-Aethylalkohol [18]	„ -Aethylbenzoat [20]
Tetrachlorkohlenstoff-Nitrobenzol [19]	„ -Methylsalizylat [20]
Aethyläther-Nitrobenzol [20]	„ -Terpentinöl [20]

[1]) Haywood, Amer. Chem. Soc. **21**, 994; 1899.

[2]) Linnebarger, Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690; 1895.

[3]) Gerlach, Zeitschr. f. anal. Chem. **24**, 110.

[4]) S. Pagliani und A. Emo, Atti Real. Acc. Torino **18**, 67; 1882.

[5]) Guglielmo, Rend. R. Accad. dei Linc. (5) **1**, 242, 284; 1892.

[6]) Hollmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 129; 1903.

[7]) Hierher gehören zahlreiche Systeme Wasser mit Säuren: Wasser mit HF, HBr, HJ, H_2SO_4 und HNO_3, Roseol, Lieb. Ann. **116**, 203. 1860 — Wasser mit $HClO_4$, Roseol ibid. **121**, 313; 1861 und Wasser-HCl, Dalton Berr, Jahrb. **11**, 71, 1872 — Binconi, Ann. Chim. Phys. (3) **7**, 257, sowie das System Wasser-Ameisensäure, Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34; 1881; Roseol, Lieb. Ann. **125**, 319; 1862.

[8]) Friedl, C. r. **81**, 152, 236; 1875.

[9]) Andrè, C. r. **125**, 1187; 1897.

[10]) Gardner, Ber. **23**, 1587; 1890. Haywood, Journ. Phys. Chem. **3**, 317; 1899.

[11]) Thayer, Journ. Phys. Chem. **3**, 36; 1889.

[12]) Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900.

[13]) A. Ryland, Amer. Chem. Soc. **22**, 384; 1899.

[14]) Kuenen, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 485; 1901.

[15]) C. A. Lobry de Bruyn, Acad. van Wet. Amsterdam 155; 1902.

[16]) Andrè, C. r. **126**, 1105; 1898.

[17]) G. Tammann, Wied. Ann. **32**, 683; 1887.

[18]) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) **18**, 495; 1884.

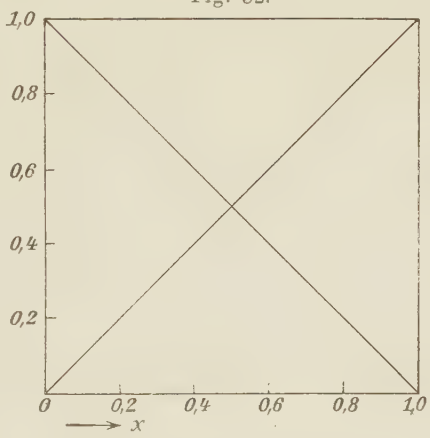
[19]) Linnebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690; 1895.

[20]) Raoult, Ann. Chim. Phys. (6) **15**, 375, **20**, 297; 1890; Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 353; 1888.

Ueberblickt man das gesamte Material der angeführten Systeme, so sieht man, daß relativ selten geradliniger oder negativer Verlauf, sei es mit oder ohne Minimum, sowie solcher mit Inflexionspunkten vorkommt, während die große Masse der Dampfdruckkurven positiv ist, mit oder ohne Maximum. Wie schon Zawidzki hervorhob, hat es den Anschein, als ob Assoziation der Komponenten bzw. deren isothermer Zerfall in den Mischungen, sowie die chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten die Mannigfaltigkeit der Gestalt der Totaldampfdruckkurven bedingten.

Zur Erklärung der Richtung der Abweichungen der Dampfdruckkurven vom additiven Verhalten geht Zawidzki von dem Verhalten zweier Gase unter Bedingungen, innerhalb derer das Boylesche Gesetz gilt, aus.

Fig. 32.



Tragen wir die Konzentrationsverhältnisse eines Gemisches zweier solcher Gase, die in reinem Zustand gleichen Druck haben, als Abszissen, die zugehörigen Partialdrucke auf Grund des Daltonschen Gesetzes auf, so erhalten wir folgendes Bild, Fig. 32. Der Totaldruck des Gemisches bleibt unverändert, die Partialdrucke werden durch die beiden sich schneidenden Geraden dargestellt. Diese einfachen Verhältnisse sind im Gasgemisch sofort verständlich, da ja keine Veränderung der Molekülzahl eintritt. Erfahren die beiden Gase A und B eine teilweise Dissoziation z. B. in dem Sinne

$$A_2 \rightarrow A + A,$$

so tritt eine Vermehrung der Molekülzahl und damit eine Erhöhung des Partial- und weiter des Totaldruckes ein. Unter Annahme, daß die Gleichgewichtskonstante 0,5 sei, berechnet Zawidzki den in beistehender Fig. 33 dargestellten Verlauf der Total- und Partialdrucke. Umgekehrt wird, wenn die beiden Gase chemisch aufeinander einwirken, z. B. im Sinne der Gleichung

$$A + B \rightleftarrows \overset{\frown}{AB}$$

durch die damit verbundene Verminderung der Molekülzahl eine Erniedrigung der Partialdrucke der Komponenten und damit der Totaldruckkurve eintreten. Unter der Annahme einer Gleichgewichtskonstanten $k = 4$ berechnet Zawidzki die in Fig. 34 dargestellten Partialdruckkurven und Totaldruckkurven für diesen Fall. Die gestrichelte Kurve würde dem Partialdruck der Verbindung entsprechen. Wie Zawidzki betont, besteht nun zwischen diesen Idealtypen und den bei Dampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische vorgefundenen eine gewisse Analogie. Die auf S. 102 erwähnten, durch additive Dampfdruckkurve ausgezeichneten Systeme scheinen sich im allgemeinen normal zu verhalten; ihre Kom-

Fig. 33.

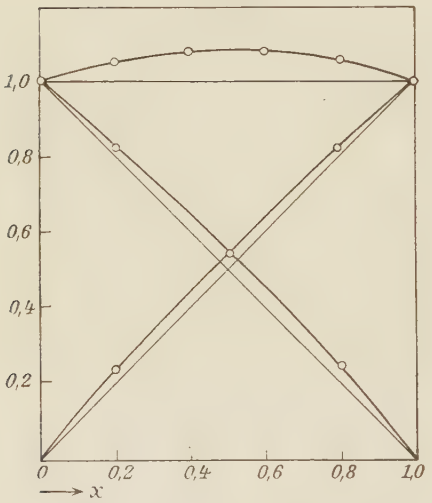
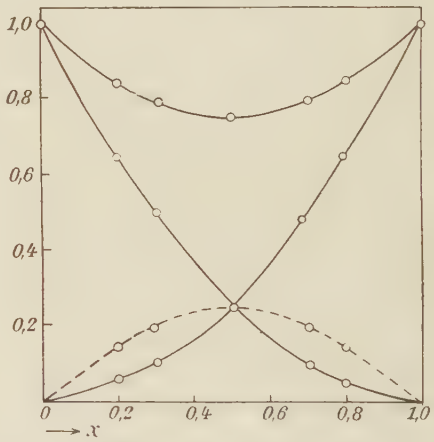


Fig. 34.



ponenten sind weder im flüssigen Zustande assoziiert, noch zeigen sie bei Vermischung meßbare Wärmetönungen.

Von den, gegebenenfalls unter Auftreten eines Minimums, negativen Verlauf zeigenden Systemen meint Zawidzki mit Recht, daß es sich meist um Systeme handelt, bei denen bedeutende Wärmeentwicklungen beim Mischungsvorgange auftreten, was nach dem auf S. 50 Gesagten auf chemische Wechselwirkung beider Komponenten, also auf Bildung exothermer Verbindungen, zurückzuführen ist.

Was schließlich die Systeme anlangt, die positive Dampfdruckkurven, eventuell mit Maxima zeigen, so weist Zawidzki darauf hin, daß hier Systeme vorliegen, deren Komponenten assoziierte Stoffe sind, wie Wasser, Fettalkohole, Fettsäuren, Ketone usw. Beachtens-

wert für unsere folgenden Ueberlegungen scheint mir der Hinweis Zawidzkis, „daß hier eine Ausnahme nur die Gemische der Aether, Ester, des Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs zu machen scheinen, für welche bis jetzt kein meßbarer Betrag der Assoziation festgestellt werden konnte".

Wenngleich Zawidzki die Uebertragung der Verhältnisse eines Gasgemenges auf Flüssigkeitsgemenge selbst nicht als ganz stichhaltig ansieht, so darf wohl gesagt werden, daß damit im großen ganzen qualitativ das Richtige getroffen wurde. Verringerung der Molzahl in den Flüssigkeitsgemischen infolge Bildung einer Verbindung wird eine negative Abweichung vom normalen Verhalten, Vermehrung durch Zerfall assoziierter Moleküle aber eine positive Abweichung vom normalen Verhalten verursachen. Es handelt sich nur noch um Feststellung des Verlaufes der Dampfdruckkurve normalen Verhaltens, ob für ein solches nur streng additiver Verlauf denkbar ist, oder ob selbst bei normalem Verhalten infolge der Beeinflussung der Komponenten im Sinne der van der Waalsschen Theorie nicht auch Abweichungen von dem Normaltypus denkbar sind. Schon die obenerwähnten Ausnahmen, wo bei annähernd normalen Komponenten, bei denen also Zerfall assoziierter Komplexe in der Mischung unwahrscheinlich ist, positiver Verlauf der Dampfdruckkurven beobachtet wurde, lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß der Normaltypus normalen Verhaltens der Komponenten positiver Verlauf der Partial- und Totaldruckkurven ist, von dem der additive Verlauf nur ein Spezialfall ist, für den Fall, daß die gegenseitige Beeinflussung im Sinne der van der Waalsschen Theorie sich dem Nullwert nähert. Wir kommen ausführlich hierauf noch später zurück. Es sollen hier vorher noch die Ansichten der Autoren besprochen werden, die sich, anschließend an die Zawidzkischen Ideen, mit der chemischen Deutung des Verlaufes der Dampfdruckkurven beschäftigt haben. Die Annahme Konowalows[1]), daß sowohl bei positivem als bei negativem Verlauf der Totaldruckkurve die beiden Komponenten bis zu einem Gleichgewicht zu einer Verbindung zusammentreten, da die Partialdrucke durch die Formeln

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= P_1 x \pm K' P_1 x (1-x)^2 + \ldots \\ p_2 &= P_2 (1-x) \pm K'' P_2 (1-x) x^2 + \ldots \end{aligned}\right\} \quad (47)$$

gegeben sind, in welchen die Exponenten der Ausdrücke $P_1 x(1-x)^2$ und $P_2(1-x)x^2$ die Ordnung der chemischen Wechselwirkung an-

[1]) Journ. Chim. Phys. 5, 1; 1907.

deuten, hat bereits Wroczynski[1]) als unzutreffend charakterisiert, indem er zeigte, daß die obigen Gleichungen nur Näherungsausdrücke der bekannten Duhem-Margulesschen Gleichungen darstellen, die als solche keinerlei Deutung über die molekulare Beschaffenheit der Flüssigkeitsgemische zulassen.

Die Frage, ob man aus negativem Verlauf der Dampfdruckkurve auf die Existenz von Molekularverbindungen schließen darf, diskutiert auch Tsakalotos[2]) an der Hand von Systemen, die negativen Verlauf der Dampfdruckkurve aufweisen. In den Systemen aus Wasser und anorganischen Säuren sind Hydrate aus den Zustandsdiagrammen erwiesen. In den Systemen aus Pyridin und Fettsäuren sowie beim System Azeton-Chloroform zeigt das Maximum der inneren Reibung nach Tsakalotos[3]) die Existenz von Verbindungen an (vgl. Kap. XI, 4); im letztgenannten System sprechen hierfür überzeugend die Beobachtungen von Dolezalek[4]), daß beim Vermischen gleicher Volumina von Azeton und Chloroform eine Temperatursteigerung von 10° eintritt. Im System Methylalkohol-Salzsäure ist durch H. Friedel[5]) die Existenz der Verbindung unzweideutig festgestellt worden. Für die Gemische Wasser-Hydrazin, Chloroform-Methylazetat, Fettsäuren-Amine und Chloroform-Aether ist die Annahme von Verbindungen wahrscheinlich, wie Tsakalotos[6]) in einer folgenden Mitteilung ausführt. Das letztere System zeigt nach Thorpe und Rodger[7]) ein Maximum der Reibungskurven. Nur die Systeme Methylalkohol-Aethyljodid[8]) und Ameisensäure-Wasser bilden eine Ausnahme, indem im ersteren System die Reibungskurve nach Tsakalotos[9]) schwach negativ ist und beim

[1]) Journ. Chim. Phys. **6**, 500; 1908.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 667; 1910.
[3]) Bull. Soc. Chim. (4) **3**, 241; 1908.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 231; 1908.
[5]) Bull. Soc. Chim. **24**, 160; 1875.
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 743.
[7]) Journ. Chem. Soc. **71**, 360; 1897.
[8]) Dieses System zeigt nach Ryland (Amer. Chem. Journ. **22**, 384; 1899) eine positive Kurve. Im zweiten System sind zwei Möglichkeiten denkbar: 1. Das Hydrat ist in so geringer Konzentration vorhanden oder so leicht löslich, daß es in festem Zustand nicht existiert, sondern nur in flüssigem. Wie wir im folgenden sehen werden, ist auch in einem solchen Fall negativer Verlauf der Reibungskurve möglich. 2. Nehmen wir an, daß kein Hydrat existiert, so läßt sich negativer Verlauf dadurch erklären, daß die Dissoziationswärme der Ameisensäure negativ ist, in welchem Falle (cf. S. 132 ff.) negativer Verlauf auch ohne Annahme von Verbindung denkbar ist. In der Tat zeigt Ameisensäure negative Dissoziationswärme.
[9]) Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 667; 1910.

Mischen gleicher Volumina Temperaturerniedrigung von ca. 5° auftritt, was also Zerfall assoziierter exothermer Mole andeutet, bzw. die Bildung einer endothermen Verbindung, im zweiten System die Reibungskurve schwach negativ ist und in der Schmelzkurve ein einfaches Eutektikum vorliegt.

Die von Zawidzki erweiterte, von Ostwald inaugurierte qualitative Annahme, daß bloß bei negativer Dampfdruckkurve beide Komponenten zu einer Verbindung zusammentreten, bei positiver Dampfdruckkurve die Gesamtmolzahl bei der Vermischung vermehrt wird, da die eine oder beide Komponenten in unvermischtem Zustand teilweise assoziiert sind, hat Dolezalek[1]) quantitativ weiter ausgeführt.

Es ist unzweifelhaft das Verdienst Dolezaleks, daß er uns auf diesem Weg mit größerer oder geringerer Annäherung die Kenntnis der wahren Molbrüche der Komponenten in einzelnen Fällen vermittelt hat.

Unter der Annahme[2]), daß normales Verhalten der Komponenten nur dann vorliegt, wenn die Partial- und Totaldruckkurven additiv sind, behandelt Dolezalek im weiteren den Fall, daß die Flüssigkeit aus Einzelmolekülen besteht, die jedoch eine Verbindung im äquimolaren Verhältnis liefern. Das Vorliegen eines solchen Falles ist bei negativen Dampfdruckkurven nach dem oben Gesagten, und wie wir sehen, stets mit Recht wahrscheinlich. Ein solcher Fall liegt vor in dem von Zawidzki untersuchten System Azeton-Chloroform. Hier nimmt also Dolezalek das Dissoziationsschema

$$\underset{a}{\text{Azeton}} + \underset{c}{\text{Chloroform}} \rightleftarrows \underset{v}{\text{Acetonchloroform}}$$

an. Bezeichnen wir mit C_a, C_c und C_v die Molekülzahlen von Azeton,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 735 ff.; 1908.

[2]) Von einem Beweis, daß dies so ist, kann keine Rede sein; denn Dolezalek geht aus von den zwei von Zawidzki als streng additiv in bezug auf Total- und Partialdruckkurven erwiesenen Systemen, für die bereits Zawidzki die Gültigkeit der Formeln

$$p_1 = P_1(1-x)$$
$$p_2 = P_2 x$$

also des Nernstschen Teilungssatzes, betont hatte. Es ist daher ein Zirkelschluß, zu sagen, wenn diese zwei Formeln gelten, ist das System normal. Man muß vielmehr sagen, wenn das System additive Druckkurven zeigt, also der Nernstsche Teilungssatz gilt, dann ist das System wohl normal, aber nicht nur in diesem Fall liegt normales Verhalten normaler Komponenten vor.

Chloroform und der Verbindung, so sind die aktiven Massen der einzelnen Molgattungen gegeben durch

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für Azeton} & \dfrac{C_a}{C_a + C_c + C_v} \\ \text{„ Chloroform} & \dfrac{C_c}{C_a + C_c + C_v} \\ \text{„ Verbindung} & \dfrac{C_v}{C_a + C_c + C_v} \end{array}\right\} \quad \ldots \quad (48)$$

Für die Gleichgewichtskonstante der Verbindung gilt also

$$K = \frac{C_v (C_c + C_a + C_v)}{C_a \cdot C_c} \quad \ldots \quad (49)$$

Da die Summe von freiem und gebundenem Azeton sowie von freiem und gebundenem Chloroform gleich der angewandten Menge sein muß, so ist nach Dolezalek

$$C_a + C_v = 1 \quad \text{und} \quad C_c + C_v = \nu \quad \ldots \quad (49a)$$

wo ν die Anzahl Mol Chloroform auf 1 Mol Azeton bedeutet.

Für die Partialdrucke der Komponenten eines binären Systems gibt Dolezalek die Beziehungen:

$$p_1 = P_1 \frac{1}{1+\nu} \quad \text{und} \quad p_2 = P_2 \frac{\nu}{1+\nu} \quad \ldots \quad (50)$$

(was identisch mit den Formeln 20 und 21 ist). Ganz richtig setzt nun Dolezalek für die Partialdrucke von Azeton

$$p_1 = P_1 \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} \quad \ldots \quad (51)$$

und von Chloroform

$$p_2 = P_2 \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} \quad \ldots \quad (52)$$

Streng genommen wird noch als dritte Partialdruckgleichung die der Verbindung

$$p_v = P_v \frac{C_v}{C_a + C_c + C_v} \quad \ldots \quad (53)$$

anzunehmen sein. Da aber die Konzentration der undissoziierten Verbindung in der Gasphase minimal sein dürfte (im Fall Aether-Chloroform haben Dolezalek und Schulze dies nachgewiesen), kann diese Gleichung mit Recht vernachlässigt werden. Durch Kombination der Gleichungen 49 und 51 leitet nun Dolezalek folgende Beziehungen

ab, die gestatten, die Gleichgewichtskonstante aus dem Partialdruck und dem Totaldruck der einen Komponente zu ermitteln:

$$K = \frac{\frac{P_1}{p_1} - \nu - 1 \text{ [1]}}{\frac{p_1}{P_1} + \nu - 1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (54)$$

Es ergibt sich dann für

$$p_1 = P_1 \left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha^2}{4}} - \frac{\alpha}{2} \right] \quad \ldots\ldots \quad (55)$$

$$\text{wo } \alpha = \nu - 1 + \frac{1}{K}(\nu + 1) \text{ ist,}$$

und analog für

$$p_2 = P_2 \left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha'^2}{4}} - \frac{\alpha'}{2} \right] \quad \ldots\ldots \quad (56)$$

wo $\alpha' = \frac{1}{\nu}\left[1 - \nu + \frac{1}{K}(\nu+1)\right]$ ist. Die Ableitungen von Dolezalek scheinen, mir wenigstens, etwas undurchsichtig. Aus allem scheint klar, dass $(1+\nu)$ die Bedeutung der gesamten vorhandenen Molzahl hat. Dolezalek sagt, daß nach Gleichung 50 Gleichung 51 und 52 folgen, d. h. also, daß $C_a = 1$ und $C_a + C_c + C_v = 1 + \nu$ sein muß. In Gleichung (49a) nach Dolezalek steht aber $C_a + C_v = 1$ und $C_c + C_v = \nu$. Durch Summierung würde folgen:

$$C_a + C_c + 2C_v = 1 + \nu.$$

Man erhält also für die Gesamtmolzahl zwei Ungleichungen, was die weitere Nachforschung über die Dolezaleksche Ableitung ungemein erschwert. Ich will daher an Stelle der im Prinzip ja gewiß richtigen Dolezalekschen Ableitung eine etwas durchsichtigere geben, in der wir uns auf 1 Mol Mischung beziehen. Wir dürfen dann, wenn wir Mischungen von $(1-x)$ Mol Azeton und x Mol Chloroform betrachten, sagen:

von Azeton ist vorhanden $(1-x-y)$ Mole,
von Chloroform ist vorhanden $(x-y)$ Mole,

wo y den jeweiligen Konzentrationsbetrag der Verbindung von 1 Mol Mischung — das wir ja stets betrachten — darstellt. Infolge der Bildung von y Mol Verbindung nimmt jedoch die Gesamtmolzahl ab

[1] Im Original steht „v", soll wohl ν heißen.

um den Betrag y, so daß derselbe nicht mehr 1, sondern $1-y$ beträgt. Es gilt also für die Partialdrucke des Azetons und Chloroforms

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} = P_1 \frac{(1-x-y)}{(1-y)} \quad \ldots \quad (51)$$

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} = P_2 \frac{(x-y)}{(1-y)} \quad \ldots \quad (52)$$

Schließlich resultiert noch eine dritte Gleichung für die Verbindung:

$$p_y = P_y \cdot \frac{C_v}{C_a + C_c + C_v} = P_y \cdot \frac{y}{1-y} \quad \ldots \quad (53)$$

die wir nach oben Gesagtem aber vernachlässigen dürfen.

Die Gleichgewichtskonstante K ist gegeben durch:

$$K = \frac{y(1-y)(1-y)}{(1-y)\cdot(1-x-y)(x-y)} \quad \ldots \quad (57)$$

Aus den Beziehungen 51 und 53 folgt, daß

$$\frac{p_1 p_2}{P_1 P_2} = \frac{(1-x-y)(x-y)}{(1-y)(1-y)} = \pi \text{ ist} \quad \ldots \quad (58)$$

woraus für K folgt:

$$\frac{y}{1-y} = K\pi \quad \ldots \quad (59)$$

und

$$y = \frac{K\pi}{1+K\pi} \quad \ldots \quad (60)$$

Setzen wir diese Werte für y in die obige Gleichung (57) für K ein, so resultiert schließlich

$$K^2 + K \frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} + \frac{x(1-x)-\pi}{\pi^2 x(1-x)} = 0 \quad \ldots \quad (61)$$

und für K:

$$K = -\frac{1}{2}\frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\cdot\frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} - \frac{x(1-x)\pi}{\pi^2 x(1-x)}} \quad (62)$$

Die erste Bedingung für weitere Ueberlegungen ist, daß die Konstante K nach den für dieselbe vorliegenden beiden Gleichungen (54 und 62) über das gesamte Konzentrationsgebiet innerhalb der Fehlergrenze in der Tat konstant ist. Ich habe daher für einzelne Werte

von x aus den Zawidzkischen Daten K nach der Dolezalekschen Formel (54) und der von mir gegebenen (62) berechnet.

Tabelle 10.

Nr.	x ($CHCl_3$)	(1−x) (Azeton)	p_1 von (Azeton)	p_2 von ($CHCl_3$)	$p_1 p_2$	π [1])	x(1−x)	K nach (62)	nach Dolezalek ν($CHCl_3$)	nach Dolezalek K
1	0,0595	0,9405	323	9	2 907	0,0288	0,056	1,08	0,064	13
2	0,1835	0,8165	276	32	8 838	0,0874	0,150	1,04	0,225	1,00
3	0,5083	0,4917	138	115	15 870	0,157	0,250	1,32	1,035	1,08
4	0,6622	0,3378	79	224	13 430	0,133	0,224	1,34	1,962	1,20
5	0,8022	0,1978	38	266	8 722	0,0864	0,159	1,26	4,060	1,27
6	0,9177	0,0823	13	293	3 458	0,0342	0,0755	1,40	11,15	1,29

Wir sehen, daß nach beiden Formeln so ziemlich die gleichen Werte von K erhalten werden; in beiden Fällen zeigt die Konstante jedoch einen „Gang" in der Richtung, daß mit steigender Konzentration von Chloroform K zunimmt. Absehen müssen wir vom Dolezalekschen Wert „13", dessen starke Abweichung von den übrigen Werten wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß Dolezalek zur Berechnung von K nur eine Partialdruckkurve verwendet, der experimentelle Fehler bei kleiner Konzentration also besonders stark ins Gewicht fällt.

Immerhin ist für die Konstante ein Spielraum zwischen den Werten 1,00 und 1,3 bzw. 1,4 gegeben. Dolezalek rechnet nun die Partialdrucke mit einer mittlereren Konstanten von 1,25. Wenn er gleichwohl über das gesamte Konzentrationsgebiet innerhalb der Fehlergrenze gute Uebereinstimmung der nach den Gleichungen berechneten Partialdrucke mit den beobachteten erhält, so liegt dies daran, daß eben K auch bei erheblicher Variation in den Formeln wenig ins Gewicht fällt. Einige Proben mögen dies zeigen. Berechnet man beispielsweise einzelne Werte der Partialdrucke p_1 des Azetons für einige extreme Werte von x und legt willkürlich die Konstanten $K = 1{,}0$, $K = 1{,}25$ und $K = 1{,}3$ zugrunde, so erhält man die in folgender Tabelle wiedergegebenen berechneten Werte der Partialdrucke des Azetons. In der Tabelle sind auch die absoluten bzw. die perzentuellen Differenzen d der berechneten Werte von p_1 und der von Zawidzki beobachteten Werte angegeben.

[1]) $P_1 = 345$, $P_2 = 293$, $P_1 P_2 = 101\,085$.

Tabelle 11.

v	x	p_1 gefunden von Zawidzki	Für K = 1,25			Für K = 1,00			Für K = 1,3		
			p_1 berech.	$d_{1,25}$	% $d_{1,25}$	p_1 berech.	$d_{1,0}$	% $d_{1,0}$	p_1 berech.	$d_{1,3}$	% $d_{1,3}$
0,064	0,0595	323	323	0	0,0	323,6	+ 0,6	+ 0,2	324	+ 1,0	+ 0,3
1,035	0,5083	138	134	∓ 4	− 2,9	139,4	+ 1,4	+ 1,0	133	− 5,0	− 3,6
11,75	0,9177	13	14	+ 1	+ 7.7	15,2	+ 2,2	+ 1,7	128	− 1,2	− 9,2

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 35 sieht man, daß in chloroformärmeren Mischungen ein Wechsel in der Größe der

Fig 35.

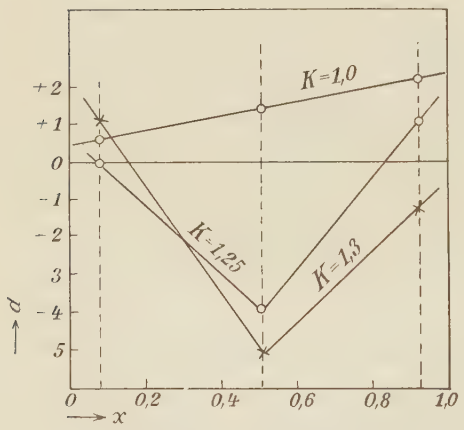
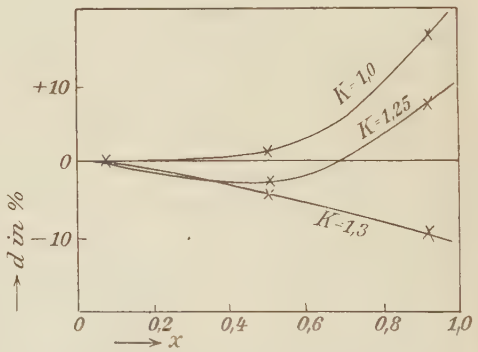


Fig. 36.



Konstanten wenig bedeutet, in äquimolaren Mischungen sogar eine Konstante 1,00 besser die Versuchsresultate darstellen würde. Perzentuell fällt naturgemäß in den chloroformreichsten Mischungen der Wechsel der Konstanten am meisten ins Gewicht und hier würde, wie Fig. 36 zeigt, eine Konstante von etwa 1,27 am besten die Versuchsresultate darstellen. Wir kommen also zum Schluß, daß im Hinblick auf die Fehlergrenze der Messung der Dampfdrucke obige Schwankungen der Gleichgewichtskonstanten, wie Dolezalek es getan hat, durch einen Mittelwert ausgeglichen werden dürfen, da Abweichungen der Konstanten selbst um 30 bis 40 % noch immer gestatten, die Partialdruckkurven innerhalb der Fehlergrenze darzustellen. Einen größeren Einfluß übt naturgemäß eine Schwankung

von K bei Berechnung von y, dem Molbruch der Verbindung: y berechnet sich aus Gleichung:

$$y = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{K x (1-x)}{K+1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63)$$

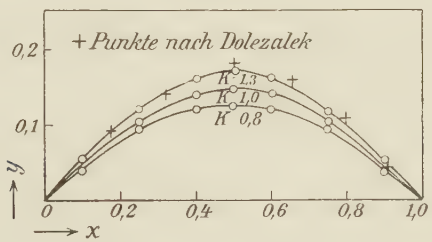
Nehmen wir der Reihe nach die Konstante zu 0,8, 1,0 und 1,3 an, so erhält man folgende Werte für y in Abhängigkeit von x:

Tabelle 12.

x	K = 0,8 $y_{0,8}$	K = 1 y_1	K = 1,3 $y_{1,3}$
0,10	0,042	0,045	0,054
0,25	0,098	0,103	0,120
0,40	0,120	0,140	0,163
0,50	0,127	0,146	0,170
0,60	0,120	0,140	0,163
0,75	0,098	0,103	0,120
0,90	0,042	0,045	0,054

Bei der graphischen Darstellung in Fig. 37 sieht man, daß Unterschiede von K innerhalb der oben gewählten Grenzen die Mol-

Fig. 37.



brüche nicht unerheblich variieren. Da wir aber bislang kein besseres Mittel haben, um uns über die Konstante binärer Flüssigkeitsgemische zu orientieren, als die von Dolezalek vorgeschlagene Berechnungsweise, so müssen wir uns mit der durch die Fehler der aus dem Dampfdruck gemessenen Gleichgewichtskonstanten hypothetischer Verbindungen bedingten Unsicherheit in den Molbrüchen solcher Verbindungen zufrieden geben, zumal hierbei, wie wir noch sehen werden, die prinzipiellen Bedenken, die z. B. van Laar gegen die Dolezaleksche Berechnungsweise eingewendet hat, in den von

Dolezalek zufällig gewählten Beispielen außer acht gelassen werden dürfen. Und so seien die Ergebnisse der auf obigen Prinzipien aufgebauten Berechnungen der wahren Molkonzentrationen im System Azeton-Chloroform nach Dolezalek bei 35,2° hier mitgeteilt:

Tabelle 13.

Gesamtmolbruch Chloroform x	Molbruch der Verbindung y	Wahrer Molbruch Azeton $\left(1-x-\frac{y}{2}\right)$ [1]	Molbruch Chloroform $x-\frac{y}{2}$ [1]
0,184	0,089	0,800	0,111
0,361	0,162	0,580	0,258
0,508	0,180	0,400	0,420
0,662	0,163	0,230	0,608
0,802	0,109	0,110	0,780
0,918	0,047	0,039	0,914

In Fig. 37 sind die von Dolezalek unter Annahme einer Gleichgewichtskonstanten von 1,25 berechneten Werte von y mit + eingetragen.

Neuerdings haben E. Beckmann und O. Faust[2]) aus Dampfdruckmessungen an diesem System bei anderen Temperaturen, und zwar bei 55,1, 40,4 und 28,15°. die Gleichgewichtskonstante der Verbindung nach der oben erwähnten Dolezalekschen Methode ermittelt und gefunden:

bei $t = 55{,}1^0$ $K = 1{,}03$
„ $t = 40{,}4^0$ $K = 1{,}33$
„ $t = 28{,}15^0$ $K = 1{,}53$

Zu beachten ist der Umstand, daß Azeton selbst, besonders bei tiefen Temperaturen, in erheblichem Masse assoziiert ist, worauf bereits Dolezalek hingewiesen hatte und was E. Beckmann und O. Faust[3]) durch Gefrierpunktsbestimmungen an Azeton in Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen haben. Dieser Umstand wird natürlich auch für die Zahlen der Tabelle 13 eine Korrektur erfordern, da Dolezalek die Assoziation des Azetons vernachlässigt hatte.

[1]) Wenn wir die Molbrüche, wie vorteilhaft, wieder beziehen, daß die Gesamtmolzahl 1 wird, und nicht wie früher bei der Ableitung 1−y.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 235—46.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 247—51.

In ganz analoger Weise haben Dolezalek und Schulze[1]) die Molekularkonstitution der binären Gemische von Aether und Chloroform ermittelt. Verff. haben mit Recht aus dem negativen Verlauf der Dampfdruckkurven auf die Existenz einer Verbindung geschlossen, die nach den Angaben in Kap. IV, Tabelle 5, S. 65 sich unter erheblicher Wärmeentwicklung bildet. Demgemäß muß sie also mit steigender Temperatur zerfallen, d. h. die negative Abweichung vom normalen Verhalten muß mit steigender Temperatur immer kleiner werden, wenn es zutrifft, daß negative Abweichung der Dampfdruckkurve auf die Existenz einer Verbindung zurückzuführen ist. Dies haben auch die Beobachtungen der Verff. ergeben, welche die Total- und Partialdruckkurven bei 33,25, 60, 80 und 100° ermittelten. Verff. haben festgestellt, daß die Konzentration der Verbindung in der Gasphase bloß 1,4 Molprozent bei 80° im gesättigten Dampfe ist, d. h. für die weitere Diskussion vernachlässigt werden darf. Verff. berechneten nun nach den oben beschriebenen Prinzipien aus der Totaldruckkurve die Gleichgewichtskonstante K nach der Formel:

$$K = \frac{[P_1(1-x)+P_2x-P]\cdot[P_1x+P_2(1-x)]}{[Px+P_2\{2(1-x)-1\}][P(1-x)+P_1(2x-1)]} \quad (64)$$

wo P_1 und P_2 die Dampfdrucke, $(1-x)$ und x die Molbrüche von Aether und Chloroform und P den Totaldruck der betreffenden Mischung bei bestimmter Temperatur bedeuten, und finden für einzelne Temperaturen

K =	2,36	1,0	0,80	0,71
Temp.	33,25°	60°	80°	100°

Mit Hilfe dieser Konstanten lassen sich die Totaldruck- und Partialdruckkurven von beiden Komponenten bei jeder Temperatur in guter Uebereinstimmung mit dem Experiment ermitteln. Unter Zugrundelegung der Konstanten berechnet Verf. nun nach Formel 63 die wahren Molbrüche der Verbindung und der einzelnen Komponenten für die verschiedenen gewählten Temperaturen sowie für 20°, indem sich für diese Temperatur nach der van't Hoffschen Formel der Wert $M_{20} = 2{,}96$ berechnet. Ich gebe hier nur die Werte der Molbrüche der Verbindung y und die analytischen Molbrüche x wieder. Aus beiden lassen sich ohne weiters die wahren Molbrüche der beiden Komponenten Aether $\left(1-x-\frac{y}{2}\right)$ und Chloroform $\left(x-\frac{y}{2}\right)$ bestimmen.

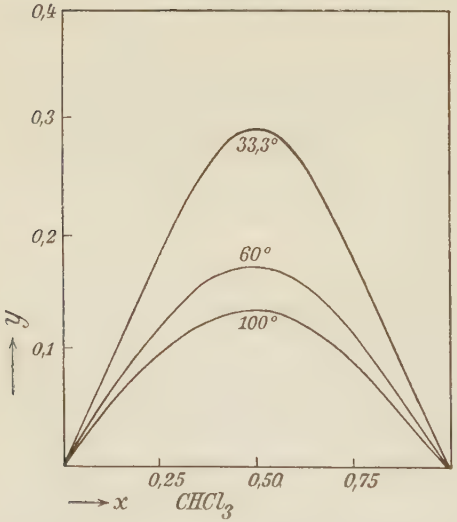
[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 45.

Tabelle 14.

Analyt. Molbruch Chloroform x	y_{20}	$y_{33,25}$ [1])	y_{60}	y_{80}	y_{100}
0,1	0,0782	0,073	0,0496	0,0435	0,0391
0,2	0,1613	0,145	0,0961	0,0836	0.0770
0,3	0,242	0,22	0,1352	0,1163	0,108
0,4	0,306	0,275	0,1621	0,1382	0,1262
0,5	0,331	0,294	0,1716	0,1458	0,132
0,6	0,306	0,275	0,1621	0,1382	0,1262
0,7	0,242	0,22	0,1352	0,1163	0,108
0,8	0,1613	0,145	0,0961	0,0836	0,770
0,9	0,0782	0,073	0,0406	0,0435	0,0391

Folgende graphische Darstellung in Fig. 38 zeigt, wie die Molbrüche der Verbindung mit steigender Temperatur infolge thermischen Zerfalles der Verbindung abnehmen. Im weiteren hat Dolezalek unter der Annahme, daß jede positive Abweichung der Total- und Partialdruckkurven vom additiven Verhalten dadurch zustande kommt, daß wenigstens eine Komponente assoziiert ist und nach der Gleichung der Reaktionsisotherme zerfällt, aus dem Verlauf der Dampfdruckkurven die Assoziationskoeffizienten der assoziiert angenommenen Komponenten berechnet. Dolezalek[2]) wählt als Beispiel das System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, das nach Zawidzki (s. Fig. 26) positive Total- und Partialdruckkurven aufweist, sowie das System Sauerstoff-Stickstoff[3]), das

Fig. 38.



[1]) Interpoliert nach Daten der Autoren.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 735 ff.; 1908.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 196 ff; 1910.

nach Inglis[1]) das gleiche Verhalten zeigt. Im ersten Falle nimmt Dolezalek an, daß Tetrachlorkohlenstoff assoziiert sei nach

$$2\,CCl_4 \rightleftarrows (CCl_4)_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (65)$$

Bestünden die Mischungen aus 1 Mol Benzol und ν Molen Tetrachlorkohlenstoff, die sich aus z_1 einfachen und z_2 Doppelmolen zusammensetzten, so gilt die Beziehung:

$$K = \frac{z_2(1+z_1+z_2)}{z_1^{\,2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (66)$$

für obiges Gleichgewicht.

Unter der Annahme, daß der Partialdruck des Benzols gegeben ist durch:

$$p_1 = P_1 \frac{1}{1+z_1+z_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

berechnet Verf. die Gleichgewichtskonstante K aus der Partialdruckkurve des Benzols nach:

$$K = \frac{\left(\nu - \frac{P_1-p_1}{p_1}\right)\left(\frac{P_1-p_1}{p_1}+1\right)}{\left(2\frac{P_1-p_1}{p_1} - \nu\right)^2} \quad . \quad . \quad . \quad (68)$$

für eine Temperatur von 49,99° zu 0,207, d. h. einem einmolekularen Mol Tetrachlorkohlenstoff entsprechen bei dieser Temperatur 0,176 Doppelmoleküle.

Durch diese Annahmen gelang es Dolezalek in der Tat, beide Partialdruckkurven mit Hilfe der obigen Konstanten in guter Uebereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen.

Diese Uebereinstimmung als solche scheint mir aber keinesfalls von vornherein als ein Beweis der Richtigkeit der Dolezalekschen Annahmen anzusprechen zu sein. Die von genanntem Autor verwendeten Formeln für die Partialdrucke von Benzol

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{4K(\nu+2)+\nu+1-\sqrt{\nu\{4K(\nu+2)+(\nu+1)+1\}+1}}{2K(\nu+2)^2} \quad . \quad (69)$$

bzw. von Tetrachlorkohlenstoff

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{1{,}176}{2K(\nu+2)} \cdot \left[\sqrt{4K\nu(\nu+2)+(\nu+1)^2}-(\nu+1)\right] \quad . \quad (70)$$

[1]) Proc. Phys. Soc. **20**, 640; 1906.

sind ja nichts anderes als Näherungsausdrücke an die Margulesschen Lösungsfunktionen, in denen man mit genügender Annäherung an die experimentellen Daten eben mit einer Konstanten auskommt. Es kann daher eine derartige Uebereinstimmung a priori nicht die Richtigkeit der Grundannahmen erweisen, wenn nicht andere Gründe gleichzeitig dafür sprechen, wie es z. B. der Fall bei der früher besprochenen Annahme von Verbindungen bei den Systemen Chloroform-Aether und Aether-Azeton ist.

Die Schwierigkeiten, in die Dolezalek bei seiner Darlegung kommt, erhellen schon daraus, daß nach dieser seiner Annahme das mittlere Molekulargewicht des flüssigen Tetrachlorkohlenstoffs 1,15mal größer als in dampfförmigem Zustand ist, während es sich nach Ramsay und Shields[1]) aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie nur als 1,01fach mal größer ergibt, Tetrachlorkohlenstoff sich also nahezu normal verhalten würde. Dolezalek meint nun, „daß die aus der Oberflächenspannung berechneten Molekulargewichte jedoch durchaus bedeutend zu klein zu sein scheinen, was z. B. daraus zu ersehen sei, daß aus der Oberflächenspannung für reinen Schwefelkohlenstoff ein den Formelwert um 7 % übersteigendes Molgewicht gefunden wird, während nach den von Zawidzkischen Messungen — welchen ist nicht gesagt — Schwefelkohlenstoff bereits in verdünnter Lösung weit stärker polymerisiert sei". Es sei zugegeben, daß diese Hilfsannahme von Dolezalek möglicherweise richtig ist, zumal es ja schon in der Methode der Messung der Oberflächenspannung liegt, daß kleine experimentelle Fehler bei kleinen Beträgen der Assoziation ein zu hohes oder zu niedriges Molekulargewicht vortäuschen können. Doch scheint es mir bedenklich, mit Hilfe solcher problematischer Ansichten die Gültigkeit eines „Gesetzes" erweisen zu wollen, zumal auch im zweiten Beispiel Sauerstoff-Stickstoff, wo Dolezalek die positive Dampfdruckkurve auf Assoziation des Sauerstoffs zurückführt, zur Annahme einer Assoziation des Sauerstoffs durchaus nicht alle Methoden führen, worauf bereits Tsakalotos[2]) hingewiesen hat. Während Dolezalek, um die positive Abweichung der Dampfdruckkurven vom additiven Verhalten durch Assoziation des flüssigen Sauerstoffs zu erklären, für dessen Assoziationsfaktor bei — 198,3° 1,25 annehmen muß, beträgt auf Grund von Messungen von Baly und Donnan[3]) des Temperatur-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 464; 1893.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 743.
[3]) Phil. Mag. **69**, 517; 1900.

koeffizienten der molekularen Oberflächenenergie der Assoziationsgrad des flüssigen Sauerstoffs 1,17. Es ist also wieder der Dolezaleksche Wert höher als der aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie berechnete.

Nun läßt sich nach Tsakalotos[1]) das Molekulargewicht aus der Siedepunktskonstante E[2]) nach der Formel:

$$M = \frac{E}{\frac{1}{475\frac{\log T}{T} - 0{,}35}}$$

ermitteln.

Desgleichen ergibt sich nach Walden[3]) das Molekulargewicht zu $M = \frac{0{,}435\,T}{a^2}\log T$. Aus diesen Formeln berechnet sich der Assoziationsfaktor zu 1,00 bzw. 1,02, d. h. der flüssige Sauerstoff verhält sich normal. Letztere Messungen stützen sich auf eine größere Reihe von Versuchsergebnissen, so daß das normale Verhalten wahrscheinlich ist. Wir kämen also lediglich auf Grund des experimentellen Materials zum Schluß, daß auch positive Kurven bei normalem Verhalten der Komponenten möglich sind. Wir werden im folgenden sehen, daß, wenn wir für die binären Flüssigkeitsgemische die van der Waalssche Zustandsgleichung anwenden, diese Vermutung in der Tat zutrifft.

9. Die strenge Theorie.

In bezug auf den Verlauf der Dampfdruckkurven binärer Gemische vom Standpunkte der van der Waalsschen Theorie betonte bereits P. Kohnstamm[4]), daß sich aus der von van der Waals aufgestellten Theorie binärer Gemische[5]) ergibt, daß für vollkommen mischbare Flüssigkeiten, solange die Dampfphase verdünnt bleibt, beide Dampfdruckkurven nur ein Maximum resp. ein Minimum haben.

Das Auftreten mehrerer Maxima bzw. Minima, wie es von

---

[1]) C. r. **114**, 1104; 1907.

[2]) Experimentell ergibt sich E = 2,9, aus der van't Hoffschen Formel $E = \frac{0{,}02\,T^2}{2} = 2{,}8$.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 257; 1909.

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 41; 1901.

[5]) Théorie molée etc., Arch. Néerl. **24**, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 148.

Zawidzki für den Fall, daß assoziierte Komponenten vorliegen und gleichzeitig Verbindungen auftreten, als möglich angenommen wurde, ist nur dann denkbar, wenn die Dampfphase nicht mehr dem einfachen Gasgrenzgesetz gehorcht. Kohnstamm hebt hervor, daß die Margulessche Beziehung nichts anderes sei, als die zweite van der Waalssche Hauptgleichung, angewendet auf den Fall, daß die Dampfphase den Gasgesetzen folgt. Es läßt sich ableiten [1]), daß

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1-x_2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (71)\,^{2})$$

ist. Diese Formel ist aber identisch mit der Margulesschen. Die Gleichung 71 ist eine Beziehung zwischen den drei Größen p, x_1 und x_2 und läßt sich nur integrieren, wenn man noch eine Abhängigkeit zwischen diesen Größen hat. Da aber die Margulessche Ableitung der Gleichung nicht mit einer Zustandsgleichung Rechnung hält, so muß Margules eine rein empirische Beziehung zwischen x_1 und x_2 annehmen. Die in dieser Gleichung auftretenden Konstanten müssen aus experimentellen Daten erschlossen werden; ihr physikalischer und auch ihr chemischer Sinn läßt sich selbstverständlich nicht ermitteln.

Bei der van der Waalsschen Ableitung ist Formel 71 nur ein Glied eines Systems; mittels einer zweiten Formel, z. B.

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu_{x_1}'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (72)$$

gelingt die Integration und man bekommt den Totaldruck p in der Form:

$$p = p_0(1-x)\, e^{\mu_{x_1} - \mu_0 - x_1 \mu_{x_1}'} + p_1 x_1 e^{\mu_{x_1} - \mu_1 + (1-)\mu_{x_1}} \quad . \quad (73)$$

In dieser Formel ist:

$$\mu_{x_1} = \frac{pv - \int p\,dv}{MRT} = \frac{pv - MRT\log(v - b_{x_1}) - \frac{a_{x_1}}{v}}{MRT} \quad . \quad (74)$$

und

$$\mu_{x_1}' = \left(\frac{d\mu_{x_1}}{d_{x_1}}\right)_{pT}$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 133; 1890 — **8**, 189; 1891, Versl. d. K. Akad. v. Wetensch. (4) **3**, 133; 1895 — **4**, 20; 1896 — **5**, 342; 1897 — **7**, 239, 270, 404, 469; 1899.

[2]) Hier wie im folgenden bezieht sich der Index 1 auf die Flüssigkeit, der Index 2 auf Dampf.

p_0 und p_1 und μ_0 und μ_1 sind die Werte, die p und μ_{x_1} für die reinen Stoffe annehmen.

Diese Formel zeigt schon, daß die Totaldruckkurve auch im Falle normalen Verhaltens der Stoffe in der Mischung ganz allgemein nicht als Gerade verläuft, sondern daß auch normale Stoffe eventuell stark von diesem Typus abweichen können. In einer späteren Arbeit beweist nun van der Waals[1]), daß der geradlinige Typus nur dann auftritt, wenn die beiden Komponenten gleiche kritische Drucke haben, wenigstens wenn die bekannte Berthelotsche Annahme $a_{1\cdot 2} = \sqrt{a_1 \cdot a_2}$, sowie die Formel $b = b_1 x + b_2 (1 - x_1)$ gelten.

Was die Form der Totaldruckkurven anlangt, so läßt sich bereits aus der van der Waalsschen Theorie, wie Kohnstamm ausführt, ableiten, daß bei normalem Verhalten der Komponenten vier Typen denkbar sind, wenn wir annehmen, daß die Berthelotsche Beziehung $a_{1\cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}$ zu Recht besteht, und zwar die in Fig. 1 dargestellten Typen.

Typ. I geradliniger Verlauf der Dampfdruckkurve,
„ II positiver Verlauf der Dampfdruckkurve,
„ IIa positiver Verlauf der Dampfdruckkurve mit Maximum,
„ V bzw. Va negativ-positiver Verlauf der Dampfdruckkurve mit Inflexionspunkten.

Aus der van der Waalsschen Theorie ergibt sich der Satz, daß bei normalen Stoffen ein Minimumdruck nicht möglich ist. Läßt man die Berthelotschen Annahmen fallen, was bei assoziierten Komponenten und im Falle des Auftretens von Verbindungen zutreffend sein wird, so ergibt sich noch die Möglichkeit von fünf weiteren, anderen Typen, wie sie in Fig. 1 dargestellt sind, also

Typ. III negativer Verlauf der Dampfdruckkurve,
„ IIIa negativer Verlauf der Dampfdruckkurve mit Minimum,
„ VI Auftreten eines Minimums mit einem Inflexionspunkt,
„ VII Auftreten eines Minimums mit zwei Inflexionspunkten,
„ IVa bzw. IV positiv-negativer Verlauf der Dampfdruckkurve mit Inflexionspunkt.

Eine besonders klare und durchsichtige Ableitung der Formeln des Verlaufes der Dampfdruckkurven binärer Gemische verdanken wir J. J. van Laar[2]), dessen Darlegungen hier wiedergegeben seien. Van Laar bedient sich zu seinen Ableitungen des thermodynamischen

[1]) Eigenschappen van drucklynen Verslag. Kon. Akad. Amsterd. 30. Juni.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **72**, 725; 1910.

Potentials unter der Annahme, daß die Dampfphase dem Boyleschen Grenzgesetze gehorche, was bei den in Frage kommenden niederen Drucken wohl zutreffen dürfte. Wir wollen zum Verständnis dieser Ableitungen zunächst das molekulare Potential der Komponenten einer gasförmigen und einer flüssigen Mischung ableiten.

Das molekulare Potential eines Gases.

Nach S. 81 Gleichung 1 und 5 gilt für das thermodynamische Potential die Beziehung:

$$Z = E - TS + pV \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (75)$$

Für ein Gasgemisch ist die innere Energie E gegeben durch die Summe der inneren Energie der Komponenten also

$$E = \Sigma(n_1 e_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (76)$$

ferner gilt:

$$pV = p(\Sigma n_1)v = (\Sigma n_1)RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (77)$$

und da die Entropiesumme gegeben ist durch

$$S = \Sigma(n_1 s_1) - R\Sigma(n_1 \ln c_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (78)$$

$$Z = \Sigma(n_1 e_1) - T\Sigma(n_1 s_1) + RT\Sigma(n_1 \ln c_1) + RT\Sigma(n_1) \quad . \quad (79)$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur wird also für das molekulare Potential

$$\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = e_1 - Ts_1 + RT + RT \ln c_1 \quad . \quad . \quad . \quad (80)$$

Substituieren wir für e_1 und s_1 die früher auf S. 43 gegebenen Werte, also

$$e_1 = k_1 T + (e_1)_0 \qquad \text{und} \qquad s_1 = k_1 \ln T + R \ln v + (s_1)_0$$

so erhalten wir für μ_1

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= k_1 T + (e_1)_0 - k_1 T \ln T - RT \ln v - T(s_1)_0 + RT + RT \log c_1 \\ \mu_1 &= -\mathbf{k_1 T(\ln T - 1) - RT(\ln v - 1) + (e_1)_0 - T(s_1)_0 + RT \log c_1} \end{aligned}\right\} \quad (81)$$

den Ausdruck für das molekulare Potential eines idealen Gases.

Wir können den Ausdruck für μ_1 anders ordnen und gleichzeitig für

$$RT \ln v = RT \ln \frac{RT}{p} = RT \ln R + RT \ln T - RT \ln p$$

schreiben. Fassen wir alle T enthaltenden Ausdrücke in $F(T)$ zusammen, so gilt:

$$\mu_1 = F(T) + RT\ln p + RT\ln c_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (82)$$

Es ist also das molekulare Potential eines Gases eine komplizierte Temperatur- und eine einfache Druck- und Volumfunktion.

Das molekulare Potential einer Flüssigkeit.

Wenn wir den Ausdruck 81 des molekularen Potentiales für eine Komponente auf flüssige Gemische anwenden, so muß im obigen Ausdruck für ideale Gase das Glied $-RT(\ln v - 1)$ ersetzt werden durch einen anderen Ausdruck, angenähert durch:

$$-RT[\ln(v_1 - b_1) - 1] - \frac{a_1}{b_1} + \frac{Ax^2}{b_1 b^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (83)$$

Das Glied $\frac{Ax^2}{b_1 b^2}$ repräsentiert die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten im binären System, welcher Einfluß bei idealen Gasen Null ist. Vereinigen wir wieder die Glieder mit T und solche, die aus Konstanten bestehen, so resultiert:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{A_1 x^2}{b_1 b^2} + RT\ln(1 - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (84)$$

da $c_1 = (1 - x)$ ist, wo also C_1 eine Temperaturfunktion ist. In analoger Weise gilt für die zweite Komponente

$$\mu_2 = C_2 + \frac{A(1 - x)^2}{b_2 b^2} + RT\ln x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

Hierin hat A die Bedeutung

$$a_1 b_2^2 - 2a_{1,2} b_1 b_2 + a_2 b^2 \qquad \text{oder} \qquad (b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2$$

cf. S. 44 ff. b ist nach S. 45 $b_1(1 + rx)$, wenn $\frac{b_2 - b_1}{b_1} = r$ gesetzt wird, dann ist $b_2 = b_1(1 - r)$, da ja

$$b_2 = b_1\left(1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1}\right) = b_1\frac{b_1 + b_2 - b_1}{b_1}$$

ist. Es wird also

$$\frac{A}{b_1 b^2} = \frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1^3} \cdot \frac{1}{(1 + rx)^2} = \alpha \cdot \frac{1}{(1 + rx)^2} \qquad (86)$$

und $$\frac{A}{b_2 b^2} = \frac{\alpha}{(1+r)} \cdot \frac{1}{(1+rx)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (87)$$

wo α die bereits auf S. 45 charakterisierte Bedeutung hat.

Die Ausdrücke für die molekularen Potentiale der Komponenten nehmen daher die Form an:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2} + RT \log(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad (88)$$

$$\mu_2 = C_2 + \frac{\alpha (1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} + RT \log x \quad . \quad . \quad . \quad (89)$$

Betrachten wir nun eine binäre Mischung im Gleichgewicht mit dem von ihr entsandten Dampf.

Der Ausdruck für das molekulare Potential der ersten Komponente ist in gasförmigem Zustande

$$(\mu_1)_D = F(T)_D + RT \log p + RT \log(1-x) =$$
$$= F(T)_D + RT \log p(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (90)$$

$p \cdot (1-x)$ hat die Bedeutung des Partialdruckes p_1.

Wir können also schreiben:

$$(\mu_1)_D = F(T)_D + RT \log p_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (91)$$

Für das Potential der ersten Komponente im flüssigen Zustand gilt:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2} + RT \ln(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad (92)$$

Im Gleichgewicht muß $\mu_1 = (\mu_1)_D$ sein.

Es wird also:

$$F(T)_D + RT \ln p_1 = C_1 + \frac{\alpha_1 x^2}{1+rx} + RT(\ln 1 - x) \quad . \quad . \quad (93)$$

für $x = 0$ wird $p_1 = P_1$ (P_1 der Dampfdruck der reinen Komponente):

$$F(T)_{D_0} + RT \ln P_1 = C_{(1)_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (94)$$

Durch Subtraktion der Gleichung 94 von 93 und Division durch RT folgt:

$$\frac{\left[C_1 + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} - C_{(1)_0}\right]}{RT} + \ln(1-x) =$$
$$= \frac{F(T)_D - F(T)_{D_0}}{RT} + \ln \frac{p_1}{P_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (95)$$

In der idealen Dampfphase wird nun $F(T)_0 = F(T)_{D0}$ und ebenso wird $C_1 = C_{(1)0}$, da der Beeinflussungsfaktor bereits in $\frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2}$ ausgeschrieben ist. Für die erste Komponente gilt also:

$$\ln \frac{p_1}{P_1} = \ln(1-x) + \frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2} \quad . \quad . \quad . \quad (96)$$

Analog für die zweite Komponente

$$\ln \frac{p_2}{P_2} = \ln x + \frac{\alpha}{RT(1+r)} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+rx)^2} \quad . \quad . \quad . \quad (97)$$

Es wird also:

$$p_1 = P_1(1-x)\, e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (98)$$

$$p_2 = P_2 x\, e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (99)$$

Nach den Darlegungen auf S. 47 haben die Exponenten von e die Bedeutung der durch RT dividierten differentiellen Mischungswärmen w_1 und w_2, so daß wir schreiben können:

$$p_1 = P_1(1-x)\, e^{\frac{w_1}{RT}} \qquad \text{und} \qquad p_2 = P_2 x\, e^{\frac{w_2}{RT}} \quad . \quad (100)$$

Für die Totaldruckkurven ergibt sich nun:

$$P = P_1(1-x)\, e^{\frac{w_1}{RT}} + P_2 x\, e^{\frac{w_2}{RT}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (101)$$

Wir sehen also, daß die partiellen Mischungswärmen oder implizite α bestimmend sind für den Verlauf der Partialdruckkurven und damit der Totaldruckkurve. Aus der Formel resultiert, daß streng additives Verhalten bei normalem Verhalten der Komponente nur dann zu erwarten ist, wenn $\alpha = 0$ wird, wenn $b_1 \sqrt{a_2} = b_2 \sqrt{a_1}$ ist, was annähernd bei Gleichheit der kritischen Drucke der Komponenten erfüllt sein wird.

In allen anderen Fällen werden wir bei normalem Verhalten der Komponenten positive Abweichungen beobachten, da, wie S. 45 ff. ausgeführt, in diesem Falle ganz allgemein die Mischungswärme und damit α positiv wird; denn dann ist in Gleichung 101,

$$P > P_1(1-x) + P_2 x,$$

wo also das rechte Summenglied der mathematische Ausdruck ist für die Additivität, d. h. es wird also die Totaldruckkurve in ihrem ganzen Verlaufe größer sein, als der Mischungsregel entspricht. Es kann

aber auch bei normalem Verhalten der Komponenten ein Maximum auftreten.

Dies hängt einmal ab vom Verhältnis der Drucke der reinen Komponenten; die Bedingung für Eintritt eines Maximums ist gegeben

$$\frac{P_1}{P_2} < e^{\frac{\alpha}{RT(1+r)}}$$

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten wird dies also einmal eintreten, wenn P_1 von P_2 nicht viel verschieden ist, zum zweiten aber, wenn $\frac{\alpha}{RT(1+r)}$ einen relativ großen Wert hat. Nehmen wir wieder, wie bereits oben, $P_1 > P_2$ an, so ist bei positivem Wert von $\frac{\alpha}{RT(1+r)}$ noch, wie bereits oben S. 125 angedeutet, der Fall denkbar, daß der Anfang der Dampfdruckkurve (von P_1 anfangend gerechnet) negative Abweichung, das Ende (gegen P_2) positive Abweichung vom additiven Wert zeigt. Die Totaldruckkurve zeigt also einen Inflexionspunkt. Die Bedingung für das Auftreten von Inflexionspunkten erfährt man bekanntlich aus dem zweiten Differentialquotienten $\frac{d^2p}{dx^2}$.

Für positiven Wert $\frac{\alpha}{RT}$ ergibt sich als Bedingung für das Auftreten eines Inflexionspunktes

$$\frac{P_1}{P_2} < 2\,e^{\frac{\alpha}{RT(1+r)}}$$

entsprechend positivem Anfangsverlauf von P_1 gerechnet, und

$$\frac{P_1}{P_2} > \frac{1}{2}\,e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}}$$

entsprechend negativem Anfangsverlauf von P_1 gerechnet. Nur letztere Bedingung ist reell; die erstere ist, wie van Laar zeigte, unmöglich.

Wenn ein Maximum vorhanden ist, so muß $\frac{P_1}{P_2} < e^{\frac{\alpha}{RT(1+r)}}$ sein, es kann also unmöglich $\frac{P_1}{P_2} > 2\,e^{\frac{\alpha}{RT(1+r)}}$ sein, d. h. ein negativer Anfang ist auch hier ausgeschlossen. Bei einem Maximum verläuft also die ganze Flüssigkeitskurve konkav zur Konzentrationsachse, wenn $\frac{\alpha}{RT}$ positiv ist.

Hiermit sind wir bei normalem Verhalten normaler Komponenten, bei denen $a_{1.2} = \sqrt{a_1 . a_2}$ gesetzt wurde, zu den vier Typen gekommen, wie sie bereits von Kohnstamm (l. c.) aus der van der Waalsschen Theorie abgeleitet wurden.

Wir müssen jedoch hier gleich betonen, daß diese vier Typen auch bei anormalem Verhalten der Komponenten unter der Bedingung, daß die Mischungswärme positiv ist, auftreten können.

Sie ist im allgemeinen positiv, wie wir gesehen haben, bei normalem Verhalten der Komponenten und berechenbar aus den Werten a_1, a_2, b_1 und b_2. Wird die Mischungswärme aus irgendwelcher Ursache größer, als sie es bei normalem Verhalten der Komponenten wäre, dann wird die Abweichung vom additiven Verhalten größer als bei normalem Verhalten. In solchen Fällen wird also die bei normalem Verhalten der Komponenten additive Druckkurve positiv, was z. B. dann auch bei Gleichheit der kritischen Drucke der Komponenten eintreten könnte; eine positive Kurve würde stärkere positive Abweichung zeigen, die gegebenenfalls zu einem Maximum führen kann, das eben nach oben Gesagtem — außer wenn P_1 und P_2 wenig verschieden sind — dann eintritt, wenn $\frac{\alpha}{RT}$ relativ groß ist, also die Mischungswärme einen relativ größeren positiven Wert hat oder, anders gesagt, eine relativ beträchtliche Wärmemenge beim Mischungsvorgang absorbiert wird.

Wann wird dies eintreten? Wenn es beim Mischungsvorgang zu einem Zerfall komplexer Moleküle kommt, die unter Wärmeentwicklung sich gebildet hatten, also unter Wärmeabsorption zerfallen. Wir kommen also zum Schluß: Wenn isotherme assoziierte Komplexe in der Mischung unter Wärmeabsorption zerfallen, werden die Totaldruckkurven positiv verlaufen oder auch ein Maximum aufweisen. Eine weitere Folge wird sein, daß mit steigender Temperatur diese positive Abweichung vom normalen Verhalten infolge des thermischen Zerfalls der Komplexe eine immer geringere positive Abweichung zeigt. In diesem Sinne haben bereits Ostwald, Zawidzki und jüngst Dolezalek sich geäußert, und ihre Darlegungen bestehen vollends zu Recht, wenn wir die Einschränkung machen, daß beide Typen nicht ausschließlich bei solchen Fällen vorkommen können, sondern auch in Fällen normalen Verhaltens normaler Komponenten.

Der Schluß auf Zerfall solcher Komplexe aus positivem oder maximalem Verlauf der Totaldruckkurve wird sich also auf die Intensität der positiven Abweichung zu stützen haben. Der Vollständigkeit

halber ist noch zu erwähnen, daß positiver oder maximaler Verlauf der Totaldruckkurven im Falle der Bildung endothermer Verbindung denkbar wäre[1]); auf eine zweite Möglichkeit positiver Abweichungen im Falle des Auftretens chemischer Verbindungen komme ich weiter unten zurück.

Es frägt sich nun, welches die Bedingungen für negativen Verlauf der Totaldruckkurve sind. Aus der Formel 101 ist dies sofort abzuleiten: Ist $\frac{\alpha}{RT}$ negativ, dann wird $P <$ als $P_1(1-x)+P_2 x$ sein; dies ist der Fall, wenn die Mischungswärme negativ ist, bei der Mischung also Wärme frei wird. Die Bedingung für ein Minimum ist gegeben durch

$$\frac{P_1}{P_2} < e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}}.$$

Ist kein Minimum vorhanden, so ist die mathematische Bedingung für das Auftreten von Inflexionspunkten gegeben durch

$$\frac{P_1}{P_2} > 2e^{\frac{\alpha}{RT(1+r)}} \qquad \text{(Anfang von } P_1 \text{ konkav dann konvex)}$$

$$\frac{P_1}{P_2} < \frac{1}{2} e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}} \qquad \text{(Anfang von } P_1 \text{ konvex dann konkav)}$$

Letztere Beziehung ist jedoch unmöglich, falls kein Minimum vorliegt, da alsdann

$$\frac{P_1}{P_2} < \tfrac{1}{2} e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}} \quad \text{und zugleich} \quad \frac{P_1}{P_2} > e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}}$$

wäre, was unmöglich ist. Es ist also ohne Minimum im Falle negativer partieller Mischungswärmen neben dem einfachen negativen Verlauf (Typ III) nur eine konkav-konvexe Kurve (Typ IVa) möglich, wie auch Kohnstamm betont. Im Falle des Auftretens eines Minimums (Typ IIIa) sind nebenher alle Typen denkbar, das Auftreten von 1 und 2 Inflexionspunkten (Typ VI u. VII, cf. Kohnstamm).

Wir sehen also, daß wir auf Grund obiger Darlegungen aus dem negativen Verlauf der Dampfdruckkurven auf die Bildung von exothermen Verbindungen schließen dürfen, wenn wir den von van Laar angenommenen Fall isothermen Zerfalls assoziierter Komponenten unter Wärmeentwicklung — der bei Nichtelektrolyten unwahrscheinlich ist —

[1]) Aus diesem Grunde scheint mir z. B. die Annahme einer endothermen Verbindung im System Ameisensäure-Wasser (Tsakalotos) unzutreffend, da dieses System ja negativen Verlauf der Dampfdruckkurve aufweist.

ausschließen, und sehen wieder, daß sich die van Laarschen Ausführungen qualitativ mit jenen derjenigen Autoren decken, welche die Dampfdruckkurven rein chemisch gedeutet haben. Es soll nur noch an das erinnert werden, was bezüglich der Auffassung der Kurven der Mischungswärme als Kompensationskurven zweier inverser Einflüsse gesagt wurde. Unter Einbeziehung des dort Gesagten und des Zusammenhanges der Mischungswärme mit dem Verlauf der Dampfdruckkurven ist es klar, daß wir bei gleichzeitiger Annahme der Bildung von Verbindungen und des Zerfalles assoziierter Komplexe in den binären Flüssigkeitsgemischen, je nach dem Ueberwiegen des ersten oder zweiten Einflusses, negative oder positive Abweichung vom normalen Verhalten der Dampfdruckkurven werden beobachten können, die entweder noch zu total positivem oder bereits total negativem Verlauf, zu positiv-negativem oder negativ-positivem Verlauf führen können. Je nach der Temperatur werden sich diese Einflüsse in verschiedenem Maße bemerkbar machen, und mit der Aenderung der Mischungswärme mit der Temperatur geht auch eine Aenderung des Verlaufes der Dampfdruckkurve Hand in Hand. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß, ebenso wie durch Kompensation zweier inverser Einflüsse, die Mischungswärme auch bei anomalen Komponenten und im Falle des Auftretens chemischer Verbindungen zufallsweise Null werden kann, wie dies für das System Methylalkohol-Aethylalkohol zutreffen dürfte, wo die Mischungswärme über das gesamte Konzentrationsgebiet Null ist, dann auch die Dampfdruckkurve additiv werden muß, was denn auch, wie aus der S. 102 gegebenen Zusammenstellung zu sehen ist, in der Tat zutrifft, weil eben hier der Beeinflussungsfaktor α für das gesamte Konzentrationsgebiet infolge Kompensation zweier inverser Einflüsse zufällig Null wird. Da nach dem auf S. 66 ff. Gesagten a und b Funktionen der Temperatur sind, muß naturgemäß mit der Temperatur, abgesehen von den Aenderungen, die durch Temperaturvariable chemischer Reaktionen der Komponenten auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten bedingt sind, ebenso wie es bei der Mischungswärme der Fall ist, auch der Verlauf der Dampfdruckkurve eine Aenderung erleiden. Ich kann daher in den van Laarschen Darlegungen durchaus keinen Widerspruch mit der Nernstschen Formel für die Mischungswärme sehen, wie Dolezalek in seiner Polemik gegen van Laar[1]) meint, im Gegenteil, geradezu eine vorzügliche Uebereinstimmung. Nernst

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 40.

zählt die Wärmeentwicklung positiv, Wärmeabsorption negativ und schreibt:

$$Q = RT^2 \left[\frac{d \ln p_1}{dT} - \frac{d \ln P_1}{dT} + \nu \left(\frac{d \ln p_2}{dT} - \frac{d \ln P_2}{dT} \right) \right]$$

wenn auf 1 Mol der ersten Komponente ν Mol der zweiten gemischt werden. Dann ist bei konvexen, negativen Kurven Q positiv, also es erfolgt Wärmeentwicklung. Es wird, wie Dolezalek ausführt, nach obiger Gleichung die prozentische Temperaturzunahme der Partialdrucke p_1 und p_2 größer als die der reinen Komponenten. Es muß daher die konvexe Tensionskurve mit steigender Temperatur immer weniger konvex werden und sich schließlich der Geraden nähern. Ebenso wird bei positiven Tensionskurven — wo also im Sinne obiger Gleichung Q negativ ist (Wärmeabsorption) — die Tension über dem Gemisch langsamer mit der Temperatur ansteigen als die Tension der Komponenten. Wir dürfen, abgesehen von dem Umstand, daß diese Gleichung nur für verdünnte Systeme abgeleitet wurde, was hier übrigens wenig ins Gewicht fällt, da man bei Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung zu einer ähnlich gebauten Formel käme, nicht vergessen, daß Q als konstant angenommen wurde. Die Extrapolation auf hinreichend hohe Temperatur, wo nach obiger Gleichung alle Tensionskurven Gerade würden, scheint unzulässig. Vielmehr nimmt Q (Wärmeabsorption) z. B. mit steigender Temperatur fast immer ab (cf. Kap. I); demgemäß wird die Abnahme der positiven Abweichungen mit steigender Temperatur immer kleiner, so daß nur eine asymptotische Näherung an den Nullwert erfolgen kann. Der bei endlicher Temperatur betrachtete Wert der Abweichung der Tension vom geradlinigen Verlauf ist daher zunächst noch immer positiv. Wenn wir die Wärmeabsorption zusammengesetzt denken aus dem durch Zerfall assoziierter Moleküle bedingten und dem durch den Beeinflussungsfaktor α bedingten Betrag, so ist mit steigender Temperatur die Abnahme von Q (Wärmeabsorption) und damit die Abweichung vom positiven Verlauf zunächst hauptsächlich durch den Zerfall assoziierter Moleküle hervorgerufen. Späterhin tritt aber auch die schließlich jedenfalls in langsamerem Tempo erfolgende Abnahme des auf den Beeinflussungsfaktor sich gründenden Betrages der Wärmeabsorption in den Vordergrund und damit nimmt auch die hierdurch bedingte kleine Abweichung vom geradlinigen Verlauf der Tensionskurve mit steigender Temperatur ab, weil eben, wie in Kap. I ausgeführt, mit steigender Temperatur α meist gegen Null konvergieren dürfte. Es kann also schließlich bei endlich hoher Temperatur die Tensionskurve eine

Gerade werden, aber nur deshalb, weil sich dann auch α dem Nullwerte nähert. Jedenfalls hat van Laar, indem er die Inkonstanz von α von vornherein nicht genugsam betonte, zu mißverständlicher Auffassung seiner sonst so klaren Darlegungen Anlaß gegeben. Umgekehrt müssen im Falle einer negativen Tensionskurve, bei der es über allen Zweifel erhaben ist, daß sie immer auf Bildung von exothermen Verbindungen zurückzuführen ist, wie es auch Dolezalek annimmt, aber auch aus van Laars Theorie abzuleiten ist, Q (Wärmeentwicklung) und damit die negativen Abweichungen der Tensionskurve vom geradlinigen Verlauf abnehmen; auch dies erfolgt asymptotisch, cf. S. 51 ff. Es kann aber Q auch nach dem in Kap. IV, 4 Gesagten mit steigender Temperatur zu entgegengesetztem Vorzeichen umschlagen, so daß Q einer Wärmeabsorption entspricht und damit, nach praktisch vollständigem Zerfall der unter Wärmeentwicklung sich bildenden Komplexe bei dieser betrachteten Temperatur, die Tensionskurve positiv wird, falls der Beeinflussungsfaktor noch einen merklichen Wert hätte. In der Regel dürfte der Beeinflussungsfaktor bei höherer Temperatur bereits so klein sein, daß bei einer Temperatur, wo praktisch vollständiger Zerfall der exothermen Komplexe erfolgt, der theoretisch erwartete Uebergang zur positiven Druckkurve experimentell unbeobachtet bleiben und eine direkte Annäherung der negativen Kurve an die geradlinige Tensionskurve zu beobachten sein wird.

Daß, wenn Q gleich Null wird, was also nach obigem eintreten kann:

a) bei normalen Komponenten, wenn der Beeinflussungsfaktor Null ist, und

b) bei anomalen Komponenten durch gegenseitige Kompensation zweier inverser Einflüsse

auch die Tensionskurve geradlinig wird, geht ohne weiteres aus der van Laarschen Theorie hervor. Dies folgt aber auch aus der oben erwähnten Nernstschen Gleichung, worauf bereits Bose[1]) auf Grund der auf S. 49 erwähnten Beobachtung am System Methylalkohol-Aethylalkohol hingewiesen hat.

Auf den Umstand, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Beeinflussungsfaktor praktisch Null und damit die Tensionskurve geradlinig wird, wenn die kritischen Drucke der Komponenten annähernd gleich sind, wurde bereits auf S. 103 hingewiesen, wo auch erwähnt wurde, daß dies streng wegen Inkonstanz

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 583.

des Beeinflussungsfaktors nicht erfüllt sein kann. Benzol und Aethylenchlorid haben geradlinigen Verlauf, und van Laar hebt hervor, daß die kritischen Drucke der beiden Komponenten 53 Atmosphären betragen.

Dolezalek meint, daß zwar der kritische Druck von Aethylenchlorid 53 Atmosphären[1]) ist, der von Benzol aber[2]) 47,9. Diese Angabe ist jedoch ganz willkürlich. Die kritischen Drucke des Benzols sind in der Literatur mit:

49,5 nach Sajotschewsky	49,5 nach Schamhard
60,5 „ Ramsay	47,9 „ Young
50,1 „ Altschul	

angegeben.

Es ist also ganz willkürlich gerade die niedrigste Zahl herauszunehmen, um dem Leser die angebliche „Willkür" der Behandlung des experimentellen Zahlenmaterials durch van Laar vor Augen zu führen. Im Falle einer Polemik scheint es mir wenigstens üblich, dann den Mittelwert aller auch „extremer" Beobachtungen heranzuziehen, so daß für den kritischen Druck von Benzol der Wert 51 resultiert.

Hiermit scheint aber die annähernde Gleichheit der kritischen Drucke gegeben, die nach der van Laarschen Theorie geradlinigen Verlauf der Tensionskurven bei normalem Verhalten normaler Komponenten bedingt. Denn wie wir noch sehen werden, genügt es, wenn der Beeinflussungsfaktor nur klein genug ist, damit der Tensionsverlauf praktisch innerhalb der Fehlergrenze der Messung überhaupt geradlinig wird. Es ist nicht nötig, daß α absolut Null ist. Anderseits ist es klar, daß bei Gleichheit der kritischen Drucke normaler Komponenten, wo also nach dem auf S. 45 ff. Gesagten der Beeinflussungsfaktor nur klein sein wird, ein negativer Tensionsverlauf auch auf Grund der van Laarschen Theorie denkbar und zu erwarten ist, wenn die Komponenten eine Verbindung liefern, was eben durch Wärmeentwicklung beim Mischen beider Komponenten zu erkennen ist. Dann wird α negativ. Es ist daher durchaus kein Widerspruch mit der van Laarschen Theorie, wenn z. B. das Gemisch Azeton-Chloroform mit kritischen Drucken der Komponenten von 52,2 bis 54,9 Atmosphären negative Tensionskurve mit einem Minimum zeigt. Geradliniger Verlauf läge hier eben

[1]) Nach Nadejin, Rep. d. Phys. **23**, 639; 1887.
[2]) Nach Young, Phil. Mag. 291; 1900.

nach der van Laarschen Theorie nur vor, wenn sich die normal angenommenen Komponenten auch in den Mischungen normal verhielten, d. h. keine Aenderung der Molekülzahl einträte. Gerade für das System Chloroform-Aceton sind aber, wie bereits erwähnt, die interessanten Berechnungen Dolezaleks der Molbrüche der Komponenten als streng einwandfrei zu charakterisieren, weil im Falle, daß keine Verbindung vorläge, der Beeinflussungsfaktor von Null praktisch nicht verschieden wäre. Somit fallen alle Einwände Dolezaleks gegen van Laar fort und sind auf gegenseitige Mißverständlichkeiten zurückzuführen, bis auf die Annahme der Gültigkeit der Berthelotschen Beziehung. Ich habe hier schon betont, daß wir dieselbe als Einteilungsgrund für normales Verhalten der Komponenten benutzen können und möglicherweise zu schreiben gezwungen werden können

$$a_{1\cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2} \pm C.$$

Auch in dem Falle, daß C größere Werte annehmen würde, würde die van Laarsche Theorie ihre Gültigkeit in qualitativer Richtung beibehalten, deren Hauptpunkt der ist, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten geradliniger Tensionsverlauf nicht unbedingt eintreten muß, sondern infolge eines endlichen Wertes des Beeinflussungsfaktors α die Tensionskurve einen positiven Verlauf zeigt. Geradliniger Tensionsverlauf ist nur ein Spezialfall des allgemeinen Falles. Wir folgerten weiter, daß größere positive Abweichungen, als sich auf Grund des aus a und b berechenbaren positiven Wertes von α ermitteln lassen, auf Assoziation einer oder beider Komponenten, geringe positive Abweichungen implizite negative Abweichungen auf Bildung von Verbindung, also Verminderung der aktiven Molekülzahl in dem Flüssigkeitsgemisch, zurückzuführen sind.

Trifft nun die Berthelotsche Beziehung nicht streng zu, so wird dies, wenn, wie wir annehmen dürfen, C im Verhältnis zu $\sqrt{a_1 a_2}$ nicht erheblich große Werte hat, nur die Lage der zu fixierenden Normalkurve etwas verschieben, also nur in quantitativer Beziehung Einfluß auf die Deutung des Verhaltens binärer Flüssigkeitsgemische im Sinne der van Laarschen Theorie, nicht aber in qualitativer Richtung nehmen. Im übrigen mag der Umstand, daß bislang bei Systemen von Nichtelektrolyten der Beeinflussungsfaktor α teils unbewußt, teils bewußt (cf. Washburn loc. cit.) vernachlässigt wurde, seine Erklärung darin finden, daß er in der Tat bei normalem Verhalten normaler Komponenten meist nur unerhebliche Werte annimmt, so daß sein Einfluß bei der Bestimmung der Tensionskurven oft in die Fehler-

grenze des Experimentes fällt, wenn es sich um normale oder wenigstens annähernd normale Flüssigkeiten handelt, d. h. solche von so unerheblichem Assoziationsgrad, daß bei Ermittlung auf Grund der Messung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie dessen Wert innerhalb der Fehlerquellen des Versuches liegt. Wir brauchen zu diesem Zweck ja nur einen Blick auf die Tabelle 5 auf S. 64 u. 65 zu tun. Die Werte von α schwanken in solchen Fällen zwischen $\alpha = 0$ bis höchstens $\alpha = 2$. In folgender Tabelle 15 sind für eine äquimolare Mischung für je zwei Paare von angenommenen Partial- und Totaldrucken unter der vereinfachenden Annahme, daß $b_1 = b_2$, also $r = 0$ ist, für eine Reihe von Werten von α bis zum extremen Fall $\alpha = 10$ die Werte p_1, p_2 und P für eine absolute Temperatur von 310° nach den Formeln

$$\log p_1 = \log P_1 + \log 0{,}5 + 0{,}4343 \cdot \frac{\alpha}{0{,}082 \cdot 310} \cdot \frac{(0{,}5)^2}{(1+0{,}5)^2}$$

$$\log p_2 = \log P_2 + \log 0{,}5 + 0{,}4343 \cdot \frac{\alpha}{0{,}082 \cdot 310} \cdot \frac{(0{,}5)^2}{(1+0{,}5)^2}$$

$p_1 + p_2 = P$ berechnet.

Tabelle 15.

α	p_1	p_2	P	p_1	p_2	P
0	175	150	325	300	300	600
0,1	175,1	150,1	325,2	300,1	300,1	600,2
0,5	175,4	150,3	325,7	300,7	300,7	601,4
1	175,8	150,7	326,5	301,3	301,3	602,6
2	176,5	151,3	327,8	302,6	302,6	605,2
5	178,9	153,3	332,2	306.6	306,6	613,2
10	182,8	156,7	339,5	313,4	313,4	626,8

Die für $\alpha = 0$ berechneten Werte von p_1, p_2 und P entsprechen streng additivem Verhalten. Bei geringen Werten von α zeigen nun die positiven Abweichungen vom additiven Verhalten Werte, die noch innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes liegen. Erst bei größeren Beträgen von α fallen diese Abweichungen ins Gewicht. So werden z. B. beim System Azeton-Chloroform, wo nach S. 65 α rund nur 0,02 beträgt, die durch α bedingten positiven Abweichungen Null zu setzen sein, es wird also wie S. 117 erwähnt, die Grundlage der Dolezalekschen Berechnung der Molbrüche der Verbindung vollinhaltlich zu Recht bestehen. Im Fall Aether-Chloroform, wo $\alpha = 1{,}76$ bei 0° be-

trägt, sind die positiven Abweichungen zwar größer, werden aber im Endresultat auch nur von geringem Einfluß sein. Sie bedingen höchstens, daß die von Dolezalek angegebene Konzentration der Verbindung in Wirklichkeit allenthalben unwesentlich größer ist, weil die negative Abweichung vom normalen Verhalten in der Tat etwas größer wird, als Dolezalek annimmt. Denn wir müssen die Abweichungen von der hypothetischen positiven Kurve, die normalem Verhalten normaler Komponenten entspräche, zählen, während sie Dolezalek von der additiven Dampfdruckkurve zählt, was aber im Hinblick auf den Wert von $\alpha = 1{,}78$ und das oben Gesagte das Endresultat Dolezaleks selbst in diesem Falle nur ganz unerheblich ändert.

Der umgekehrte prinzipielle Fehler würde gemacht werden, wenn wir aus einer positiven Dampfdruckkurve den Assoziationsgrad einer Komponente berechnen. Hier müssen wir als positive Abweichung, die auf isothermen Zerfall von assoziierten Molekülen in der Flüssigkeit zurückzuführen wäre, nur die Differenz in Rechnung setzen zwischen der beobachteten und der nach der van Laarschen Formel berechneten Kurve. Dolezalek hat unter Zugrundelegung der Gesamtdifferenz zwischen beobachteter Kurve und dem additiven Verlauf, wie oben erwähnt, die Dampfdruckkurven des Systems Tetrachlorkohlenstoff-Benzol unter der Annahme eines Assoziationsfaktors von 1,15 für Tetrachlorkohlenstoff berechnet und fand folgende wahre Molbrüche.

Tabelle 16.

Gesamt-Molbruch-ν von CCl_4	P beobachtet von Zawidzki	P berechnet von Dolezalek	Molbruch $(CCl_4)_1$	Molbruch $(CCl_4)_2$	Molbruch C_6H_6
0,00	268	—	0,00	0,000	1,00
0,0507	272,0	273,6	0,050	0,0005	0,95
0,1170	277,6	277,9	0,112	0,0026	0,885
0,1758	281,5	282,0	0,166	0,0056	0,829
0,2515	285,4	286,8	0,221	0,0178	0,764
0,3953	294,5	294,4	0,355	0,0251	0,622
0,5600	301,0	300,3	0,490	0,0489	0,462
0,6755	305,2	304,1	0,581	0,0716	0,348
0,7652	306,8	305,9	0,657	0,0879	0,255
1,00	307,0	307,0	0,854	0,15	0,000

Berechnen wir unter Zugrundelegung des Wertes von $\alpha = 1{,}15$ und $r = 0{,}077$, wie er sich für 273° (absolut) ergibt, für eine ab-

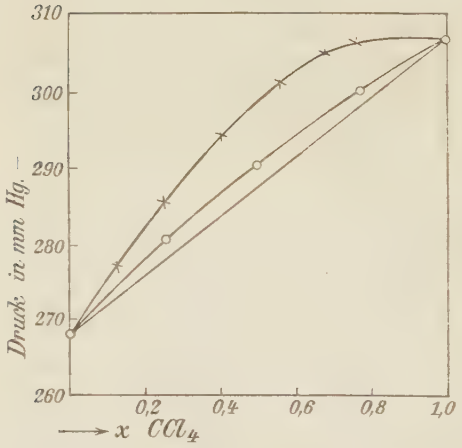
solute Temperatur von 323° nach der van Laarschen Formel die Partial- und Totaldrucke für einzelne Mischungen, so ergeben sich die folgenden Werte:

Tabelle 17.

x Tetrachlor-kohlenstoff	p_1 Benzol berechnet	p_2 Tetrachlor-kohlenstoff berechnet	P additiv ($\alpha = 0$)	P berechnet $\alpha = 1.15$	P beobachtet
0,25	202,4	78,5	277,8	280,9	285
0,50	135,4	154,9	287,4	290,3	299,0
0,75	68,5	231,8	297,3	300,3	306,5

Wir sehen aus der graphischen Darstellung in Fig. 39, wo die unter Annahme normalen Verhaltens normaler Komponenten berechneten Werte von P mit °, und die experimentell gefundenen Werte, denen sich die von Dolezalek berechneten anpassen, mit + eingetragen sind, daß etwa ein Viertel der positiven Abweichung vom additiven Verhalten durch normales Verhalten der Komponenten bedingt ist, wenn wir die Gültigkeit der Berthelotschen Beziehung annehmen. Wäre die Attraktionskonstante

Fig. 39.



$$a_{1,2} < \sqrt{a_1 a_2},$$

dann würde sich vielleicht ein noch größerer Betrag der positiven Abweichung auf normales Verhalten der Komponenten zurückführen lassen, keinesfalls aber die gesamte Abweichung. Vielmehr möchte ich diese nebenher im Einklang mit Dolezalek auf Assoziation der einen Komponente zurückführen mit dem Vorbehalt, daß die Dolezalekschen Werte etwa um ein Viertel zu hoch gegriffen sind.

Ganz ähnlich dürften die von Dolezalek berechneten Werte für die assoziierten Sauerstoffmoleküle aus gleichen Gründen um Erhebliches zu groß sein, zumal der Beeinflussungsfaktor zwischen O_2

und N_2 infolge der großen Verschiedenheit der kritischen Drucke von 51 bzw. 35 Atmosphären hier recht groß sein dürfte.

Schätzen wir in diesen beiden, von Dolezalek untersuchten Fällen die Assoziationsfaktoren um etwa ein Viertel oder die Hälfte kleiner, als sie vom genannten Autor angenommen wurden, dann werden auch die Mißverhältnisse zwischen den auf Grund der Dolezalekschen Ueberlegung ermittelten Assoziationsgraden der beiden Stoffe Tetrachlorkohlenstoff und Sauerstoff und den nach anderen Methoden ermittelten geringer sein und sich mehr den Fehlergrenzen nähern.

Zusammenfassend

können wir also sagen, daß wir in dem Studium der Totaldruck- bzw. Partialdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische ein Mittel in der Hand haben, die wahren Molbrüche der Komponenten, d. i. die Konzentration allfälliger binärer Verbindungen bzw. assoziierter Komplexe der Komponenten zu ermitteln. Den Weg hierzu als erster gewiesen zu haben, ist das unbestreitbare Verdienst Dolezaleks, nur müssen wir die Grundlage seiner Berechnungen, um sie allgemein gültig zu machen, dahin erweitern, daß wir nicht a priori den Beeinflussungsfaktor Null setzen, sondern uns zunächst über dessen Größe Rechenschaft geben und allenfalls mit seiner Hilfe den Verlauf der Dampfdruckkurven ermitteln für den Fall, daß die Komponenten sich normal verhalten würden. Gleichwohl haben wir gesehen, daß bei normalen und selbst auch bei anomalen Nichtelektrolyten α oft so klein ist, daß wir seinen Einfluß in der Tat vernachlässigen dürfen.

Positive Abweichung vom normalen Verlauf der Tensionskurven, der im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten nicht unbedingt additiv zu sein braucht, dürfen wir also durch Anwesenheit assoziierter Komplexe erklären, die in der Mischung isotherm zerfallen, negative Abweichungen durch Bildung von Verbindungen. Legen wir die Abweichungen vom normalen Verlaufe, wie er sich unter Kenntnis des berechneten Wertes von α ermitteln läßt, zugrunde, dann dürfen wir nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse mit erheblicher Annäherung an die Wirklichkeit nach der Dolezalekschen Methode zur Berechnung der wahren Molbrüche der Komponenten schreiten.

Es liefert uns also das Studium der Dampfdruckkurven binärer Systeme nicht wie das der Mischungswärmen nur qualitative Anhalts-

punkte für das gegenseitige Verhalten der Komponenten binärer Flüssigkeitsgemische, sondern gestattet unter Einbeziehung der Kenntnis der Mischungswärme auch einwandfreie quantitative Schlüsse auf die Konzentration der vorhandenen Molekülgattungen und deren Zahl.

VI. Die Schmelzlinien in binären Flüssigkeitsgemischen.

1. Allgemeines.

Ebenso wie die isothermen Gleichgewichtskurven flüssig-gasförmig zur Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische herangezogen werden können, läßt ein Gleiches auch die Betrachtung der Gleichgewichtskurven fest-flüssig, also der Schmelz- oder Löslichkeitskurven, zu.

Wir müssen hier, falls die beiden Stoffe zu einer Verbindung zusammentreten, zwei Hauptfälle unterscheiden:

a) Die Verbindung beider Stoffe scheidet sich als feste Phase ab, was im besonderen eintreten wird einmal als Folge hohen Komplexitätsgrades (geringer Dissoziation der Verbindung), zum zweiten infolge geringer Löslichkeit der betreffenden Verbindung im Schmelzfluß. Es wird sich also die Existenz der Verbindung durch einen, zwischen den beiden Schmelzlinien der beiden Komponenten verlaufenden besonderen Ast der Löslichkeitskurve zu erkennen geben.

In bezug auf den Nachweis und die einschlägigen Methoden zum Nachweis solcher Verbindungen im festen Zustande sei auf eine in dieser Sammlung früher erschienene Monographie verwiesen[1]). Auf die Möglichkeit, über den Dissoziationsgrad solcher Verbindungen bei der Schmelztemperatur und damit mit einiger Annäherung bei höherer Temperatur Aufschlüsse zu erhalten, die gestatten, die wahren Molbrüche der einzelnen Molekülarten der betreffenden binären flüssigen Systeme zu erfahren, kommen wir weiter unten zurück.

b) Falls jedoch infolge hoher Dissoziation oder hoher Löslichkeit der Verbindung im festen Zustande keine Abscheidung erfolgt, wird das Zustandsdiagramm bloß aus den Löslichkeitskurven der beiden Komponenten bestehen, die sich im eutektischen Punkt schneiden — dasselbe Bild, das wir bei normalem Verhalten normaler Komponenten erhalten. Es ergibt das Zustandsdiagramm also von vornherein die Nichtexistenz

[1]) Ueber die thermische Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen (diese Sammlung Bd. XIV).

einer Verbindung im festen Zustande, obschon es ganz gut möglich ist, daß im flüssigen Zustand eine exotherme Verbindung besteht, die nur infolge der oben erwähnten Ursachen nicht im festen Zustande existiert. Es ist aber anderseits klar, daß in einem solchen Falle die mit der Bildung einer Verbindung eintretende Verminderung der Gesamtmolekülzahl im binären Flüssigkeitsgemische den Verlauf der Löslichkeitskurven der beiden Komponenten beeinflussen wird.

Können wir uns über den Verlauf derselben Rechenschaft geben für den Fall normalen Verhaltens der Komponenten, so dürfen wir umgekehrt aus Abweichungen von demselben auf Aenderung der Molekülzahl der Komponenten, also die Bildung von Verbindungen bzw. Zerfall assoziierter Komplexe, schließen je nach dem Vorzeichen der Abweichung. Wir werden uns also zunächst Rechenschaft zu geben haben vom Verlauf der Löslichkeitskurven der beiden normal angenommenen Komponenten bei normalem Verhalten derselben.

2. Verlauf der Löslichkeitskurven bei normalem Verhalten normaler Komponenten.

Wir gehen aus von der auf S. 31 gegebenen Gleichung 11 für den osmotischen Druck:

$$V\,d\pi = \frac{dx}{(1-x)} \cdot RT$$

Setzen wir für die osmotische Arbeit bei Abscheidung von einem Molekül der festen Komponente die molekulare Lösungswärme Q ein, so ist

$$-\frac{Q}{RT} = \ln(1-x) + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Im Schmelzpunkt T_0 der reinen Komponente, wo $x = 0$ wird, gilt

$$-\frac{Q_0}{RT_0} = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

woraus, wenn wir Q und Q_0 gleichsetzen

$$\ln(1-x) = \frac{Q_0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

oder:

$$-\ln(1-x) = \frac{Q_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

oder:

$$-\ln(1-x) = \frac{Q_0}{RT_0}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3b)$$

folgt.

Diese Formel für die Abhängigkeit der Konzentration von der Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig für den Fall normalen Verhaltens normaler Komponenten gilt jedoch streng genommen nur, wenn wir von der Bildung fester Lösungen absehen, unter zwei Voraussetzungen:

a) Daß die differentielle Lösungswärme Q über den gesamten Kurvenverlauf der Schmelzwärme Q_0 der sich im festen Zustande abscheidenden Komponente gleich ist. Die differentielle Lösungswärme stellt die Summe aus der Schmelzwärme der reinen Komponente, die sich in fester Form abscheidet, und der differentiellen Mischungswärme der geschmolzenen reinen Substanz in der Schmelze dar (letztere entspricht demnach dem Stück G B in Fig. 11). Es setzt also obige Formel voraus, daß letztere von Null nicht verschieden ist, was bei idealen Lösungen genau erfüllt sein wird, wo der Beeinflussungsfaktor Null ist. Aber auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten von Nichtelektrolyten wird im Hinblick auf die Größe des Beeinflussungsfaktors und der durch ihn bestimmten differentiellen Mischungswärme fast immer letztere gegen die Schmelzwärme zu vernachlässigen sein, also die differentielle Lösungswärme der Schmelzwärme ohne erheblichen Fehler gleichgesetzt werden dürfen.

b) Auch die zweite Annahme, daß die Schmelzwärme als solche sich mit der Temperatur nicht ändert, wird im Hinblick auf die relativ geringen Temperaturintervalle, die hier in Frage kommen, nur selten zu nennenswerten Fehlern führen.

Wenn wir jedoch den Einfluß der Mischungswärme nicht vernachlässigen wollen, so haben wir eine Formel zu suchen, in welcher der Beeinflussungsfaktor vorkommt. Die Ableitung einer solchen Formel stammt von van Laar loc. cit. Wenn wir für das molekulare Potential eines festen Stoffes μ_1' eine ähnliche Zustandsgleichung wie für Flüssigkeiten annehmen, so gilt:

$$\mu_1' = -k_1 T(\ln T - 1) + [(E_1)_0 - T(S_1)_0] - RT[\ln(v_1' - b_1') - 1] - \frac{a_1'}{b_1'} \quad (4)$$

In diesem Ausdruck besitzen v_1, a_1 und b_1 andere Werte als im analogen Ausdruck für das molekulare Potential des Stoffes in flüssigem Zustande (cf. S. 127 Gleichung 83). Schreiben wir $RT : \frac{a_1'}{b_1'^2}$ statt $v_1' - b_1'$,

für $(E_1)_0 - \frac{a_1'}{b_1'} = \varepsilon_1'$ und für

$$(S_1)_0 - (k_1 + R) + R \ln R \frac{b_1'^2}{a_1'} = c_1'$$

so nimmt der obige Ausdruck für μ_1' die folgende einfache Gestalt an:

$$\mu_1' = \varepsilon_1' - c_1' T - (k_1 + R) T \ln T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Für das molekulare Potential des Stoffes in der Lösung gilt nach dem auf S. 127 ff. Gesagten:

$$\mu_1 = \varepsilon_1 - c_1 T - (k_1 + R) T \ln T + \frac{\alpha}{(1+rx)^2} x^2 + R T \ln (1-x) \quad (6)$$

wo ε_1 und c_1 eine ε_1' und c_1' analoge Bedeutung haben [1]).

Wenn im Gleichgewicht μ_1 und μ_1' einander gleich werden, so verschwinden nun die Glieder mit $T \log T$ und man erhält:

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_1') + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} = (c_1 - c_1') T - R T \ln (1-x) \quad . \quad . \quad (7)$$

Die Energiedifferenz $(\varepsilon_1 - \varepsilon_1')$ zwischen der flüssigen und festen Phase für $x = 0$ ist aber nichts anderes als die molekulare Schmelzwärme der einen reinen Komponente Q_0; die Größe $\frac{\alpha x^2}{(1+rx)}$ ist, wie bereits S. 47 ausgeführt, die differentielle Mischungswärme der ersten Komponente. Im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten sind α und r aus den van der Waalsschen Konstanten berechenbar; in den übrigen Fällen ist die Größe von α größer oder kleiner. Es steckt also im obigen Ausdruck mit α auch der auf chemische Reaktion der Komponenten oder zwischen den Komponenten zurückzuführende Wärmebetrag. (Im Sinne der Ausführung von S. 43 etwa ein additives Glied mit C.)

Die Größe $Q_0 + \frac{\alpha}{(1+rx)^2} x^2$ ist also die mit x veränderliche, differentielle Lösungswärme der ersten festen Komponente im Gemisch oder auch die totale molekulare Schmelzwärme.

Die Größe $c_1 - c_1'$ in obiger Beziehung 7 können wir leicht eliminieren, wenn wir die Schmelztemperatur der reinen Komponente T_0 einführen, für welche $x = 0$ wird. Obige Beziehung gibt dann:

---

[1]) Die Größen k_1, $(E_1)_0$ und $(S_1)_0$ bleiben vollständig ungeändert, da sie sich auf denselben Anfangszustand, den idealen Gaszustand, beziehen, in welchem Aggregatzustand sich der Körper auch befinden möge.

$$\left.\begin{aligned} Q_0 &= (c_1 - c_1')\,T_0 \\ c_1 - c_1' &= \frac{Q_0}{T_0} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Es wird also

$$Q_0 + \frac{\alpha}{(1+rx)^2}\,x^2 = \frac{Q_0}{T_0}\,T - RT\ln(1-x) \quad \ldots \quad (9)$$

bzw.

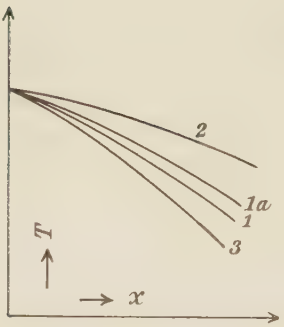
$$-\ln(1-x) = \frac{Q_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\alpha}{RT(1+rx)^2}\,x^2 \quad \ldots \quad (10)$$

welche Formel von Formel 3a sich nur durch das Glied mit α unterscheidet und in Formel 3a übergeht, wenn $\alpha = 0$ wird.

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten läßt sich dieses Glied, wie erwähnt, aus den van der Waalsschen Konstanten berechnen.

Verhalten sich die Komponenten jedoch anomal, so ist das Glied mit α von dem berechneten Werte verschieden und gleich dem Wert der differentiellen Mischungswärme bei der Erstarrungstemperatur.

Fig. 40.



Fragen wir uns nach den Aenderungen des Verlaufs der Schmelzlinie für den Fall, daß α von Null verschieden ist.

In Fig. 40 stellt z. B. die Kurve 1 den Anfang einer Schmelzlinie dar für den Fall, daß das Glied mit α von Null nicht verschieden ist.

Ist die Mischung der beiden flüssigen Komponenten mit Wärmeabsorption verbunden, hat also gleiches Vorzeichen wie die Schmelzwärme der reinen Komponente, so ist die totale Schmelzwärme größer als die der reinen Komponente. Hierher gehören die Fälle normalen Verhaltens normaler Komponenten, sofern ihre Mischungswärme nicht Null ist, sowie nach dem S. 50 Ausgeführten, der Fall der Dissoziation exothermer Komplexe in den Mischungen.

Für diese Beispiele erscheint die Schmelzlinie höher als die Kurve, die idealem Verhalten entspricht, verläuft also etwa wie Kurve 2 in Fig. 40. Die Abweichung von der idealen Kurve ist natürlich um so größer, je größer die Wärmeabsorption beim Mischungsvorgang ist. So würde z. B. bei normalem Verhalten normaler Komponenten, wo α verhältnismäßig klein ist, die berechnete Schmelz-

kurve etwa verlaufen wie 1a gegenüber dem der Kurve 1 entsprechenden Falle, wo das Glied mit α vernachlässigt wurde, also bei Anwendung der Näherungsformel 3a oder wenn α in Wirklichkeit Null wäre.

Die Kurve 2 würde dann einer größeren Wärmeabsorption entsprechen, als sich nach der strengen Formel aus den van der Waalsschen Konstanten ableiten liesse, und den stattgehabten Verlauf chemischer Reaktionen unter Wärmeabsorption andeuten. Wir sehen also hier bereits, daß sich aus dem Verlauf der Schmelzlinie Schlüsse auf die molekulare Konstitution ziehen lassen.

Umgekehrt würde bei Wärmeentwicklung durch Mischen der beiden flüssigen Komponenten die reelle Kurve niedriger liegen als die normale Kurve, also etwa wie Kurve 3 verlaufen. Wir haben gesehen, daß wir in solchen Fällen die Annahme einer Bildung exothermer Verbindungen beider Komponenten machen dürfen. Es ist klar, daß in einem solchen Falle, wo also ein Teil der Moleküle des als feste Phase sich abscheidenden Stoffes mit der zugesetzten zweiten, erstarrungspunkterniedrigend wirkenden Komponente zu neuen, gleichfalls erstarrungspunkterniedrigend wirkenden Molekülarten zusammentritt, die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels relativ kleiner wird, also die Erstarrungspunktdepression ceteris paribus größer werden muß, als wenn die Bildung einer Verbindung nicht einträte. Es muß also auch schon aus diesem Grunde die Schmelzkurve tiefer liegen, als die ideale Kurve 1 bzw. richtiger die Kurve 1a. Ebenso werden wir im Falle assoziierter Komponenten statt Kurve 1 bzw. 1a Kurve 3 finden, wenn die Molekulargröße der sich im festen Zustande abscheidenden Komponente zu klein angesetzt wird. Einen gleichen Verlauf würde man erhalten, wenn die Molekulargröße des zugesetzten, also des in Lösung verbleibenden Stoffes zu groß angenommen würde. Anderseits würde eine Kurve 2 auftreten, wenn die Molekulargröße des in Lösung verbleibenden Stoffes zu klein oder diejenige des sich in fester Form abscheidenden Stoffes zu groß angenommen würde.

Um ganz allgemein Schlüsse über die Konstitution von binären Gemischen aus der Schmelzlinie zu ziehen, empfiehlt es sich also, die differentiellen Lösungswärmen (d. i. Schmelzwärme + differentielle Mischungswärme bei der jeweiligen Temperatur) für eine genügende Anzahl von Punkten zu bestimmen, mit diesen Werten für das Glied mit α in Formel 10 die theoretische Kurve zu berechnen und zu sehen, unter welchen Annahmen über die Molekulargröße sie sich

mit der empirisch ermittelten Kurve decken. Bemerkt soll noch werden, daß selbst bei idealem Verhalten der Komponenten, wo also die Formel 3a zu Recht besteht, die Schmelzlinie einen Inflexionspunkt aufweisen kann. Der Verlauf der Kurve ist einerseits durch den Quotienten $\frac{Q}{T_0}$ in Formel 3b bestimmt. Es läßt sich zeigen, daß, wenn dieses Verhältnis kleiner als 4 wird, ein Inflexionspunkt auftritt, und zwar ist seine Lage von der Größe dieses Verhältnisses abhängig. Es ist:

$\frac{Q}{T_0}$	$1-x$	T	$\frac{Q}{T_0}$	$1-x$	T
0,0	0,135	0,0	2,0	0,368	$0{,}50\,T_0$
0,5	0,174	$0{,}125\,T_0$	3,0	0,606	$0{,}75\,T_0$
1,0	0,223	$0{,}25\,T_0$	4,0	1,000	T_0

Anderseits kann bei positiver Mischungswärme eine ideale Kurve, die konkav verläuft, in eine solche mit einem Inflexionspunkt übergehen und umgekehrt, bei negativen Mischungswärmen hingegen eine ideale mit Inflexionspunkt in eine ohne solchen übergehen. Man darf daher von vornherein aus Inflexionspunkten durchaus nicht auf eintretende Aenderungen der molekularen Konstitution schließen.

3. Bestimmung des Dissoziationsgrades einer homogen schmelzenden Verbindung.

Wenn zwei Stoffe in flüssigem Zustande restlos, d. h. praktisch vollständig, zu einer Verbindung zusammenträten, so würde das Zustandsdiagramm aus vier scharf geschiedenen Aesten, den Schmelzlinien der beiden Komponenten AE_1 und BE_2 und den Schmelzlinien der beispielsweise aus je einem Molekül der Komponenten zusammengesetzt angenommenen Verbindung C, bei Zusatz von Stoff A (CE_1 in Fig. 41) bzw. bei Zusatz von Stoff B (CE_2 in Fig. 41) bestehen.

Wenn wir die Verbindung C als neuen Stoff auffassen, können wir also dieses System betrachten als zwei Systempaare, bezogen auf Molbrüche der Verbindung C und des Stoffes B einerseits, der Verbindung C und des Stoffes A anderseits. Ist die Verbindung in der Schmelze teilweise dissoziiert, besteht also in der Schmelze ein Dissoziationsgleichgewicht $\underset{=C}{\overset{\frown}{AB}} \rightleftarrows A + B$, so wirken die Dissoziations-

produkte gewissermaßen schmelzpunkterniedrigend, d. h. die Verbindung schmilzt tiefer, etwa bei C′, als wenn sie undissoziiert schmelzen würde.

Bei Zusatz sowohl von Stoff A als von Stoff B zur Verbindung wird nun nicht die gesamte zugesetzte Menge dieser Stoffe schmelzpunkterniedrigend wirken können, da ein Teil dieser Zusätze infolge der Massenwirkung die Dissoziation der reinen Verbindung C zurückdrängt, also für Rückbildung der Verbindung verbraucht wird. Nur der Rest des Zusatzes von A oder B wird den Erstarrungspunkt herabdrücken. Aus diesen Gründen erscheint in solchen Fällen das

Fig. 41.

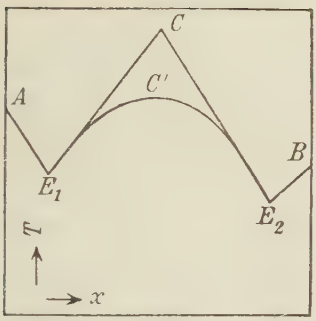
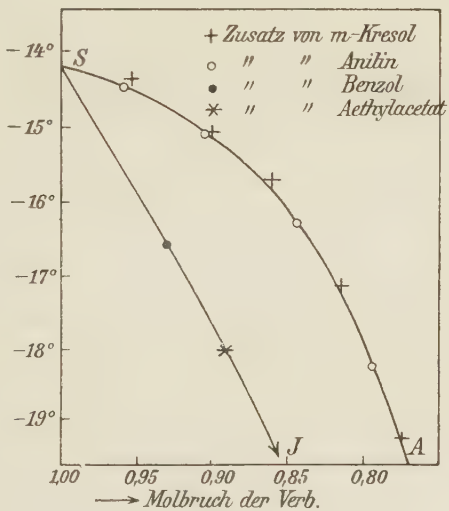


Fig. 42.



der Verbindung entsprechende Maximum mehr oder minder abgeflacht (siehe Fig. 41), und zwar steigt die Abflachung mit steigendem Dissoziationsgrad. Bei Zusatz inerter, d. i. am Gleichgewicht nicht teilnehmender Stoffe treten diese Erscheinungen nicht ein, sondern es erfolgt eine annähernd normale Erstarrungspunktdepression, wie eine solche am System Anilin-Phenol sowie am System Anilin-m-Kresol — in beiden Fällen liegt eine äquimolare Verbindung vor — bei Zusatz zahlreicher inerter Stoffe vom Verf. gefunden wurde.

Im besonderen zeigt die Fig. 42 die identische Schmelzlinie der äquimolaren Verbindung bei Zusatz von m-Kresol oder Anilin als Kurve SA, sowie die ihrerseits identische Schmelzlinie SJ bei Zu-

satz inerter Stoffe wie Aethylazetat und Benzol[1]). Diese Beobachtungen haben frühzeitig den Gedanken nahegelegt, aus dem Verlaufe der Schmelzlinien solcher im Schmelzfluß dissoziierender Stoffe über den Dissoziationsgrad Aufschluß zu erhalten.

Ist x die Zahl der durch Dissoziation von 100 Molekülen der dissoziierenden Verbindung entstehenden Moleküle einer Einzelkomponente, a die Zahl der Moleküle der im Ueberschuß zugegebenen Einzelkomponente und K die Gleichgewichtskonstante für den betreffenden Dissoziationsgrad, so läßt sich x für verschiedene Dissoziationsgrade α und verschiedene Werte von a nach der Gleichung

$$\frac{x}{\underbrace{(100+x+a)}_{\text{Konzentr. v. A}}} \cdot \frac{x+a}{\underbrace{(100+x+a)}_{\text{Konzentr. v. B}}} = K \frac{(100-x)}{\underbrace{(100+x+a)}_{\text{Konzentr. v. AB}}} \quad . \quad . \quad (11)$$

ermitteln. Mit Kenntnis der Werte von x, die in der im folgenden mitgeteilten Tabelle 18 in der vierten Spalte verzeichnet sind, können wir auch die Zahl der in 100 Gesamtmolen erniedrigend wirkenden Mole (y in Spalte 6 der Tabelle 18) berechnen.

Kennt man nun den Wert der molaren Gefrierpunktsdepression Δ, so wird der Schmelzpunkt der Verbindung, wenn ihr Dissoziationsgrad z. B. 10 % betrüge, bei Zusatz von 6 Molen je einer Einzelkomponente um $\delta = (18{,}73 - 18{,}18) = 0{,}55\ \Delta^0$ erniedrigt, wenn wir die Annahme machen, daß die molekulare Gefrierpunktsdepression auch bei höheren Zusätzen durch $\Delta = -\frac{RT^2}{Q_0}$ gegeben ist, wo Q_0 die totale Schmelzwärme der Verbindung bedeutet, also die um einen dem Dissoziationsgrad α aliquoten Bruchteil der Dissoziationswärme λ vermehrte Schmelzwärme q_0 der undissoziierten Verbindung

$$Q_0 = q_0 + \alpha\lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Die molekulare totale Schmelzwärme Q_0 kann entweder durch direkte kalorimetrische Messung oder aus der Bestimmung der Anfangsrichtung der Schmelzkurve beim Zusatz inerter Stoffe zu der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung nach Gleichung

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{RT_0^2}{q_0+\alpha\lambda} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

abgeleitet werden, selbstverständlich also nur aus der relativ

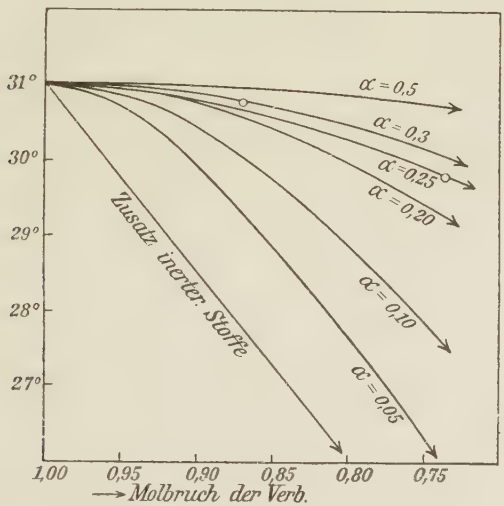
[1]) Die experimentellen Daten, die dieser Zeichnung zugrunde liegen, sind in Tabelle 20 wiedergegeben. Sie beziehen sich auf den Molbruch der Verbindung einerseits, des jeweiligen zugesetzten Stoffes anderseits.

kleinen Werten von x (bis ca. x = 0,1) entsprechenden Aenderungen von T [1]).

In gleicher Weise kann man die Rechnung für δ anstatt für Zusatz von 6 Molen für solche von beispielsweise 12, 20 und 35 Molen und dies für eine Reihe von verschiedenen Dissoziationsgraden durchführen.

Die folgende Tabelle 18 gibt die Rechenergebnisse wieder. Für einen bestimmten Dissoziationsgrad α (Spalte 1 der Tabelle) ergibt

Fig. 43.



sich für a = 0 die Gleichgewichtskonstante K (Spalte 2), unter deren Kenntnis die Werte von x für eine Reihe von Werten für a (Spalte 3) nach obiger Gleichung 11 berechnet werden können. Die so erhaltenen Zahlen von x sind in der Spalte 5 der Tabelle eingetragen. Die Zahl der unter gegebenen Umständen von 100 Gesamtmolen schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole y gibt Spalte 6 wieder, während in Spalte 4 die analytischen Molbrüche der zugesetzten Komponente dar-

[1]) Für die Verbindung Anilin-Phenol wurde z. B. gefunden:

Zusatz von	d x	d T	Q ber.	Q durch direkte kalorimetrische Messung bestimmt
Toluol	0,101	2,4	7800	7100
Nitrobenzol . .	0,126	3,0	7760	
Nitrotoluol . . .	0,042	1,0	7760	

Tabelle 18.

α	K	a	Molbruch der zugesetzten Komponente	x	y	δ
1	2	3	4	5	6	7
0,05		0	—	5,00	9,52	—
		2	0,0196	4,16	9,71	0,06
	0,00251	6	0,0566	2,96	10,95	0,40
		12	0,107	2,00	14,04	1,26
		20	0,167	1,40	18,77	2.58
		35	0,260	0,92	27,10	4,90
0,10		0	0,0196	10,00	18,18	—
		6	0,0566	7,72	18,73	0,19
	0,0101	12	0,107	6,15	20,57	0,67
		20	0,167	4,80	23.72	1.54
		35	0,260	3,34	30,24	3,36
0,20		0	0,0196	20,00	33,34	—
		6	0,0566	17,79	33,61	0,08
	0,0416	12	0,107	15,95	34,31	0,28
		20	0,167	13,99	35,81	0,70
		35	0,260	11,37	39,44	1,69
0,25		0	0,0196	25,00	40,00	—
		6	0,0566	22,90	40,22	0,05
	0,06665	12	0,107	21,20	40,48	0,24
		20	0,167	19,03	41,77	0,49
		35	0,260	15,67	44,03	0,12
0,30		0	0,0196	30,00	46,16	—
		6	0,0566	28,00	46,27	0,03
	0,0989	12	0,107	26,25	46,67	0,15
		20	0,167	24,21	47,45	0,36
		35	0,260	21,13	49,50	0,93
0,50		0	0,0196	50,00	66,67	—
		6	0,0566	48,55	66,70	0,01
	0,3334	12	0,107	47,19	66,84	0,05
		20	0,167	45,48	67,07	0,09
		35	0,260	42,53	67,70	0,28

gestellt sind. Unter Zugrundelegung eines Wertes von 0,28° für Δ, der Erstarrungsdepression, wenn von 100 Molen Verbindung 1 Mol durch einen inerten Fremdstoff ersetzt wird, läßt sich für jeden

Dissoziationsgrad der Verlauf der T, x-Kurve für die Verbindung Anilin-Phenol bei Zusatz einer Komponente ermitteln: In Fig. 43 ist die Kurvenschar von Schmelzlinien für diese Verbindung unter der Annahme von Dissoziationsgraden von 0,05 bis 0,5 eingezeichnet, sowie der annähernde Kurvenverlauf bei kleinem Zusatz inerter Stoffe. Trägt man in ein solches Diagramm beispielsweise die experimentell gefundenen Daten ein — im besonderen Fall sind es die mit ° bezeichneten Punkte —, so läßt sich ermitteln, für welche Dissoziationsgrade die berechneten und die beobachteten Werte zusammenfallen. Im besonderen Falle sieht man, daß dies bei kleinen Werten von x etwa für einen Dissoziationsgrad von 30 %, bei größerem Wert von x für einen solchen von 25 % der Fall ist. Da es sich hier um ein Näherungsverfahren handelt, so scheint es richtig gerade den Versuchen mit kleinen Werten von x das größere Gewicht beizulegen, also auf einen Dissoziationsgrad von rund 0,3 zu schließen. Doch handelt es sich auch hier nur um ein gröberes Näherungsverfahren, das, abgesehen von der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, auch die Gültigkeit der van't Hoffschen Differentialformel für die Gefrierpunktsdepression voraussetzt. Richtig wäre die Anwendung der obigen Formel 3a unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Umstandes, daß der Stoff, der sich in fester Phase abscheidet, in seine Komponenten dissoziiert. Van Laar[1]) hat für diesen Fall eine strengere Ableitung und damit eine Formel für den Dissoziationsgrad im Schmelzen dissoziierender Stoffe unter Anwendung des thermodynamischen Potentiales gegeben. Als allgemeine Formel für den Verlauf der Schmelzkurve im Falle des Eintretens von Dissoziation im Schmelzfluß leitet van Laar ab:

$$-\log \cdot \frac{1+\alpha_0(1-\alpha)(1-x)}{1-\alpha_0(1+\alpha)(1-x)} = \frac{Q_0}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right) \quad . \quad . \quad (14)$$

wo α_0 den Dissoziationsgrad der reinen dissoziierenden Komponente (Verbindung) und α denselben bei der Konzentration x der zweiten Komponente bedeuten. Um hieraus für praktische Zwecke den Dissoziationsgrad α der betreffenden Verbindung berechnen zu können, nimmt van Laar gleichfalls Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für konzentrierte Lösungen an und schlägt ein für kleine Werte von $x(= 0{,}1)$ gültiges Näherungsverfahren ein. Es führt zur Formel:

$$T_0 - T = \frac{R T_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4\alpha_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

[1]) Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterd. p. 711—726; 1906.

welche nun gestattet, α_0, den Dissoziationsgrad, nach:

$$\alpha_0 = \frac{R T_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4(T_0 - T)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

zu berechnen. T_0 bedeutet den Schmelzpunkt der reinen, unter partieller Dissoziation schmelzenden Verbindung. T_0 ist naturgemäß dem Dissoziationsgrad α_0 entsprechend niedriger, als für den Fall, daß die Verbindung undissoziiert schmelzen würde. T ist die Schmelztemperatur einer Mischung der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung, z. B. Phenol-Anilin, und einer Einzelkomponente, z. B. Anilin, deren Konzentration x ist. Vorausgesetzt ist die Kenntnis von Q_0, der „totalen" Schmelzwärme, die sich zusammensetzt aus der Summe der reinen Schmelzwärme q_0 und eines dem Dissoziationsgrade entsprechenden Bruchteiles der Dissoziationswärme λ, über deren Bestimmung wir bereits oben gesprochen haben (cf. Gleichung 12 und 13).

Für den experimentell bestimmten Verlauf der Schmelzlinie der Verbindung bei Zusatz von Anilin ergeben sich z. B. die folgenden Daten:

Tabelle 19.

x Zusatz von Anilin zur Verbindung Phenol-Anilin	d t	α_0 nach der van Laarschen Formel (für $Q_0 = 7700$)
0,131	0,2	0,58
0,262	1,2	0,43
0,415	3,3	0,44

Sehen wir ab von dem ersten Wert, der infolge des geringen Wertes von d t unsicher ist und der bei einer innerhalb die Fehlergrenze des Experimentes fallenden Aenderung von d t um 0,05 ° sich gleichfalls etwa auf 0,4 stellen würde, so ist die Uebereinstimmung untereinander selbst für große Werte von x recht befriedigend. Hingegen sind die Werte von α etwas größer, als sie sich nach der graphischen Näherungsmethode ergaben (0,3).

Es wird sich daher empfehlen, zur Berechnung des Dissoziationsgrades solcher Stoffe die strengere van Laarsche Formel der oben erwähnten graphischen Methode des Verf. späterhin vorzuziehen. Dieser Formel haben sich Verfasser und V. Borjanović[1]) zur

[1]) Monatsh. f. Chem. **37**, 59; 1916.

Bestimmung des Dissoziationsgrades der äquimolaren Verbindung m-Kresol-Anilin, die bei $-14{,}2^{\circ}$ einen homogenen, maximalen Schmelzpunkt aufweist, bedient.

Wie man beim Vergleich der im gleichen Maßstab gezeichneten Fig. 42 u. 43 sehen kann, ist hier die Abflachung des Maximums eine viel geringere als im früher besprochenen Falle, und die Schmelzlinie bei Zusatz der Komponente entfernt sich viel weniger von der bei Zusatz inerter Stoffe (Aethylazetat, Benzol) erhaltenen.

Demgemäß ist in diesem Falle auch der Dissoziationsgrad der Verbindung bei der Schmelztemperatur ein viel geringerer, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Tabelle 20.

x Molbruch der Zusätze von Anilin oder m-Kresol	$\frac{dt}{}$ bei Zusatz inerter Stoffe	Q_0	$\frac{dt}{}$ bei Zusatz der Komponenten	α
0,05	1,7	3900 i. M.	0,25	0,09
0,10	3,4		1,00	0,09
0,15	5,0		2,00	0,11

Wenn wir nun den Dissoziationsgrad und damit die Gleichgewichtskonstante des Dissoziationsgleichgewichtes der reinen Verbindung bei einer Temperatur kennen, wird es möglich sein, die jeweilige Konzentration einer solchen Verbindung bei anderen Konzentrationsbedingungen nach der Gleichung der Reaktionsisotherme bzw. auch bei anderen Temperaturen nach der bekannten Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

abzuleiten, wenn uns die Dissoziationswärme für 1 Molekül Verbindung bekannt ist. Dieselbe dürfen wir mit einiger Annäherung der Mischungswärme gleichsetzen, genauer noch der Differenz dieser und der nach S. 45 berechenbaren Wärmeabsorption, wie sie normalem Verhalten beider Stoffe entspräche.

Für den Fall, daß zwei Flüssigkeiten zu einer Verbindung zusammentreten, die im festen Zustand existiert und einen homogenen, maximalen Schmelzpunkt aufweist, haben wir also ein Mittel in der

Hand, aus dem Verlauf der Schmelzlinie bei Zusatz einer Komponente der Verbindung die molekulare Konzentration der Verbindung bei beliebigen Konzentrationen und Temperaturen und damit die wahren Molbrüche des betreffenden Systems zu ermitteln.

VII. Die Volumverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische.

1. Allgemeine Eigenschaften des Volumens der Flüssigkeiten.

Im Gegensatz zum Dampfdruck und dem mit ihm im Zusammenhang stehenden osmotischen Druck, die beide zu den kolligativen Eigenschaften zählen, können wir das Volumen von Flüssigkeiten als additive Eigenschaft bezeichnen. Die Additivität ist aber keine strenge, sondern es machen sich verschiedene konstitutionelle Einflüsse in größerem oder geringerem Maße geltend, ein Umstand, der uns anderseits gestattet, aus den Volumverhältnissen binärer Flüssigkeitsgemische Schlüsse auf das Verhalten der Komponenten in den Mischungen zu ziehen.

Betrachten wir das Volumen von 1 g Flüssigkeit, so sprechen wir vom spezifischen Volumen; beziehen wir uns auf das einem Molekül entsprechende Volumen, so haben wir das Molekularvolumen. Hierbei dürfen wir jedoch die bereits auf S. 3 erwähnte Unsicherheit nicht vergessen, daß wir uns dabei meist a priori auf das auf die Dampfdichte bezogene Molekulargewicht beziehen, während in der Flüssigkeit ein anderes Molekulargewicht vorliegen kann; anderseits aber werden die Abweichungen, die auf den Wechsel der Molekulargröße beim Uebergang von Dampf zu Flüssigkeit (und umgekehrt) zurückzuführen sind, Schlüsse auf den Molekularzustand der Flüssigkeit, das Eintreten allfälliger Assoziationserscheinungen, zu ziehen gestatten.

Wenn wir die Additivität des Molekularvolumens untersuchen, so zeigt sich, daß sich bei übereinstimmenden Temperaturen, d. i. bei der kritischen Temperatur und auch beim Siedepunkt, das Molekularvolumen mit einiger Annäherung aus den Atomvolumina der Komponenten berechnen läßt[1]).

Bedeutend geringer ist die Annäherung an das additive Verhalten, wenn man die Volumina nicht bei übereinstimmenden, son-

[1]) Vgl. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie III. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

dern bei gleichen Temperaturen vergleicht. In allen Fällen sind aber Abweichungen vom additiven Verhalten infolge konstitutioneller Einflüsse vorhanden, so daß man beispielsweise für verschiedene Bindungsarten, einfache, doppelte und dreifache Kohlenstoffbindung bzw. doppelt gebundenen Sauerstoff, dem Atomvolumen dieser Elemente besondere Inkremente zuschlagen muß, um das Molekularvolumen aus den Atomvolumina der Komponenten berechnen zu können. Nach Traube, der bei Betrachtung der Volumverhältnisse das gesamte Volumen V_m in das wahre Molekularvolumen und das Kovolumen K gleichbedeutend mit dem Wert $(V_m - b)$ der van der Waalsschen Zustandsgleichung zerlegt, ist das Kovolumen bei bestimmter Temperatur konstant (bei 15° 25,9) und nur das wahre Molekularvolumen additiv, indem letzteres der Summe der wahren Atomvolumina entspricht. Aber auch hier sind gleichfalls Inkremente für konstitutionelle Einflüsse nicht zu vernachlässigen. So gilt z. B. für das Molekularvolumen der Kohlenwasserstoffe

$$V_m = 25{,}9 + \Sigma V_a - (8{,}1\,R + 13{,}2\,B + 1{,}7\,q + 3 \cdot r\nu) \quad . \quad . \quad (1)$$

worin V_a für jedes C-Atom und H-Atom 9,9 bzw. 3,1 beträgt und R, B, q und r der Zahl der Hexamethylen-, Benzolringe, der doppelten bzw. dreifachen Bindungen entsprechen.

2. Volumverhältnisse bei Flüssigkeitsgemischen.

Gehen wir nun über zu den Volumverhältnissen der Flüssigkeitsgemische. Wäre das Volumen eine streng additive Eigenschaft, so würde die Mischungsregel für das spezifische Volumen in der Form:

$$V = V_1(1-q) + V_2 g \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

für das Molekularvolumen in der Form:

$$[M_1(1-x) + M_2 x]\,V = V_1 M_1 (1-x) + V_2 M_2 x \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

gelten.

Zahlreiche Beispiele von Substanzen, die diesen Mischungsregeln gehorchen, sind unter organischen Verbindungen gefunden worden; der Hauptsache nach Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte [1]).

Wäre das Volumen eine streng additive Eigenschaft, so kann aus Gründen rein algebraischer Natur das spezifische Gewicht, der reziproke Wert des Volumens, und damit also auch die Dichte

[1]) Lumsden, Journ. Chem. Soc. **91**, 24; 1907.

keine additive Eigenschaft sein, wenn wir uns auf Gewichts- oder Molbrüche beziehen; wohl aber wäre dies der Fall, wenn man die Mischungsverhältnisse nach Volumprozenten ausdrücken würde. Setzen wir an Stelle des Volumens die Dichte, so würde für die Dichte der Mischung, bezogen auf Gewichtsbrüche, gelten:

$$d = \frac{d_1 d_2}{d_1 g + d_1 (1-g)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Auf die Ansicht Druckers[1]), daß für die Mischungsregel in erster Linie die Anzahl Mole in der Volumeinheit, d. h. die Konzentration oder Dichte in Betracht kommt, also das Volumen der Dichte zu weichen habe, haben wir bereits S. 14 hingewiesen. Aus dem dort und im folgenden Gesagten scheint mir aber der Uebergang von einer Eigenschaft zu deren reziprokem Wert kein wesentlicher Gewinn, wenn wir sie lediglich für die Verwendung zur Konstitutionserforschung im Auge haben. Es handelt sich hier vielmehr um die Frage, welche Abweichungen von obiger Mischungsregel eintreten im Falle der Bildung und des Zerfalls von Komplexen, und ob bei normalem Verhalten normaler Komponenten obige Mischungsregel in der Tat streng gilt; denn es ist bekannt, daß obige Mischungsregel nur in grober Annäherung zutrifft, d. h. wenn wir uns die Fehlergrenze groß genug stecken. Bei schärferer Betrachtung sehen wir, daß das Volumen einer Mischung zweier Flüssigkeiten im allgemeinen von der Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile verschieden, größer oder kleiner, ist. Es tritt also eine Dilatation oder eine Kontraktion ein, welche nicht gerade häufig erheblich groß, sondern meist im Verhältnis zum gesamten Volumen klein ist und oft in die Fehlergrenze des Experiments fällt, so daß aus diesem Grunde, wie z. B. an obigen Beispielen auf Gültigkeit der Mischungsregeln 2 und 2a bei normalem Verhalten normaler Stoffe geschlossen wurde.

3. Deutung der Volumänderung durch chemische Reaktion.

Jede Kontraktion oder Dilatation stellt strenggenommen eine Arbeitsleistung oder einen Arbeitsgewinn, also eine Energieänderung der betreffenden Mischung dar, wenn auch dieser Betrag im Vergleich zu dem Betrag der Energieänderung in Form von Wärme nur

[1]) Drucker und Moles, Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 425; 1911.

klein ist. Und so ist es klar, daß für jede zwischen den beiden Komponenten sich abspielende Reaktion, die, sei es im Fall der Bildung einer Verbindung, die Molekülanzahl vermindert oder, im Falle des Zerfalles assoziierter Moleküle, die Molekülanzahl vermehrt, ein Bruchteil der mit ihr verknüpften Energieänderung in Form von äußerer Arbeit zum Ausdruck zu kommen vermag. Es kann natürlich in Fällen, wo erhebliche Aenderungen der Molekülzahl eintreten und auch diese mit erheblichen Aenderungen des Wärmeinhaltes verknüpft sind, der in Form von äußerer Arbeit zutage tretende Betrag der gesamten Energieänderung so klein sein, daß er sich der Beobachtung entzieht, anderseits aber, wenn die oben angenommenen chemischen Reaktionen nur mit geringen Wärmeerscheinungen verknüpft sind, der in Form von äußerer Arbeit zutage tretende Betrag der Energieänderung verhältnismäßig größere Werte annehmen.

Im Falle der Bildung oder des Zerfalls von Komplexen in binären Mischungen besteht also zwischen der Größe der damit verbundenen Wärmeentwicklung und der Volumänderung keine Proportionalität. In bezug auf das Vorzeichen der Volumänderungen könnte man dem Gefühl nach meinen, daß der Bildung von Verbindungen Kontraktion, dem Zerfall assoziierter Komplexe Dilatation entspräche. Bezeichnen wir eine Kontraktion negativ, eine Dilatation positiv, so würden in solchen Fällen, wo eine chemische Reaktion die Volumänderung der Hauptsache nach bedingt, Volumänderung und Mischungswärme in der oben eingeführten Bezeichnungsweise gleiche Vorzeichen besitzen, worauf bereits Roozeboom[1]) hingewiesen hatte. Dies trifft auch in den allermeisten Fällen zu, wie im besonderen folgende Tabelle 21 es zeigt, in der die Volumänderungen äquimolarer Mischungen einzelner Systeme normaler Komponenten, sowohl solcher die sich normal verhalten, als auch solcher, die Verbindungen liefern, sowie solcher mit assoziierten Komponenten, deren Komplexe isotherm in den Mischungen zerfallen oder gleichzeitig Verbindungen beider Komponenten bilden, eingetragen sind. Neben der Volumänderung ist auch das Vorzeichen der Mischungswärme eingetragen, sowie eine Charakteristik für den Verlauf der Totaldruckkurve des betreffenden Systems.

Hingegen findet man auch Ausnahmen von dieser Regel in den Beispielen dieser Tabelle, die a priori ganz verständlich erscheinen; denn es ist ja ganz gut denkbar, daß eine Verbindung auch größeres

[1]) Arch. Néerl. sc. exact. et nat. (2) **6**, 430—41. Roozeboom spricht von umgekehrten Vorzeichen, weil er die Wärmeentwicklung positiv zählt.

Tabelle 21.

Volumänderungen äquimolarer Mengen in %.

System	% Δv	Mischungswärme	Dampfdruckkurve
Hexan-Oktan [1]	− 0,053	negativ	additiv
Benzol-Hexan [1]	+ 0,52	positiv	pos. mit Max.
„ -Amylen [3]	positiv	positiv	—
„ -Toluol [1]	+ 0,161	positiv	additiv
„ -Toluol [2]	+ 0,05	positiv	
„ -m-Xylol [2]	+ 0,13	positiv	—
m-Xylol-p-Xylol [2]	− 0,05	negativ	—
p-Xylol-o-Xylol [2]	− 0,10	positiv	—
o-Xylol-m-Xylol [2]	+ 0,04	positiv	—
Toluol-Aethylbenzol [1]	− 0,034	negativ	additiv
Aethylazetat-Methylazetat [2]	− 0,08	positiv	—
„ -Aethyltrichlorazetat [2]	− 0,31	negativ	—
„ -Aethylpropionat [1]	+ 0,015	positiv	additiv
„ -Aethylsuccinat [2]	− 0,97	—	—
„ -Aethylbenzoat [2]	− 1,31	negativ	—
„ -Amylazetat [2]	+ 0,05	positiv	—
Amylformiat-Propylazetat [2]	− 0,05	negativ	—
Benzoesäureäthylester-Benzoesäuremethylester [5]	positiv	—	—
Aethylbenzoat-Brombenzol [5]	negativ	—	—
m-Xylol-Dimethylanilin [2]	− 0,1	positiv	—
Chlorbenzol-Brombenzol [2]	0,0	positiv	additiv
„ -Brombenzol [1]	0,0	0,0	
Benzol-Aethyläther [3]	negativ	negativ	—
„ -Aethylenchlorid [1]	+ 0,34	positiv	additiv
Amylen-Aethyläther [3]	negativ	negativ	—
Tetrachlorkohlenstoff-Aethylazetat [1]	+ 0,03	negativ	pos. mit Max.
„ -Benzol [1]	− 0,13	positiv	positiv
„ -Toluol [1]	− 0,07	negativ	positiv
„ -Chlorbenzol [1]	− 0,12	positiv	positiv
Chloroform-Benzol [3]	positiv	positiv	negativ
„ -Azeton [1]	− 0,23	negativ	Minimum
„ -Aethyläther [4]	negativ	negativ	negativ
„ -Amylen [3]	negativ	negativ	—
Schwefelkohlenstoff-Amylen [3]	positiv	positiv	—

[1] S. Young, Fract. Distill., Macmillan and Co. 39—59; 1903.
[2] Meingast und Gugl, Monatsh. f. Chem. **35**, 1235; 1914.
[3] Guthrie, Phil. Mag. (5) **18**, 495; 1884.
[4] Bussy et Buignet, C. r. **59**, 672; **64**, 330.
[5] E. Reid, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 479—516.

Tabelle 21. (Fortsetzung.)

System	% Δv	Mischungswärme	Dampfdruck Krisol
Schwefelkohlenstoff-Chloroform [4])	positiv	positiv	pos. mit Max.
„ -Aethyläther [4])	positiv	positiv	pos. mit Max.
„ -Azeton [1])	1,21	positiv	pos. mit Max.
„ -Methylal	1,22	positiv	pos. mit Max.
„ -Benzol [3])	positiv	positiv	positiv
Benzol-Aethylalkohol [3])	positiv	positiv	pos. mit Max.
„ -Aethylalkohol [1])	0,0	positiv	
„ -Methylalkohol [1])	− 0,01	positiv	pos. mit Max.
„ -Propylalkohol [1])	0,05	positiv	pos. mit Max.
„ -Isobutylalkohol [1])	0,16	positiv	pos. mit Max.
„ -Isoamylalkohol [1])	+ 0,23	positiv	positiv
„ -m-Kresol [2])	+ 0,05	positiv	—
Toluol-m-Kresol [2])	+ 0,1	positiv	—
Aethyläther-Aethylalkohol [4])	negativ	pos. negativ	positiv
„ -Aethylalkohol [3])	negativ		positiv
„ -Schwefelkohlenstoff [3]), [4])	positiv	positiv	pos. mit Max.
Wasser-Methylalkohol [1]), [3])	− 2,98	negativ	konkav konv.
„ -Aethylalkohol [1])	− 2,56	negativ	pos. mit Max.
„ -Propylalkohol [1])	− 2,98	positiv	pos. mit Max.
„ -Tert. Butylalkohol [5])	− 1,60	positiv	pos. mit Max.
„ -Allylalkohol [6])	ca. − 2,00	—	pos. mit Max.
„ -Essigsäure [4])	negativ	positiv	positiv
Methylalkohol-Aethylalkohol [1])	+ 0,004	positiv (0,0 nach Bose)	additiv
„ -Propylalkohol [2])	+ 0,05	positiv	—
Nitrobenzol-Anilin [7])	+ 0,26	positiv	—
„ -Dimethylanilin [2])	− 0,25	negativ	—
„ -Diäthylanilin [2])	negativ	negativ	—
„ -Monäthylanilin [2])	+ 0,17	positiv	—
„ -Monomethylanilin [2])	+ 0,37	positiv	—
„ -o-Toluidin [2])	+ 0,06	positiv	—
m-Kresol-Dimethylanilin [2])	− 0,30	negativ	—
„ -o-Toluidin [2])	− 0,60	negativ	—
„ -Anilin [7])	− 0,40	negativ	—
Ameisensäure-Essigsäure [2])	− 0,10	positiv	—

[1]) S. Young, Fract. Distill., Macmillan and Co. 39—59; 1903.
[2]) Meingast und Gugl, Monatsh. f. Chem. **35**, 1235; 1914.
[3]) Guthrie, Phil. Mag. (5) **18**, 495; 1884.
[4]) Bussy et Buignet, C. r. **59**, 672; **64**, 330.
[5]) S. Young und E. C. Fortly, Journ. Chem. Soc. **81**, 717, 439.
[6]) Th. A. Wallace und Atkins, Journ. Chem. Soc. Lond. **101**, 1179 bis 1184. Das Maximum der Kontraktion von 2,54% liegt bei 39% Allylalkohol.
[7]) R. Kremann und Ehrlich, Monatsh. f. Chem. **28**, 831; 1907.

Molekularvolumen, als der Summe der Komponenten entspricht, haben kann, daß also die Bildung von Verbindungen mit Dilatation und umgekehrt der Zerfall von Verbindungen, im besonderen von Polymolekülen, mit Kontraktion verbunden ist.

Daß Zerfall assoziierter Moleküle sowohl von Kontraktion als Dilatation begleitet sein kann, zeigen die Versuche von Paternò und Montemartini[1]).

Während bei der Mischung einer Reihe polymerisierter Substanzen (Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Capronyl- und Isobutylalkohol, Anethol und Essigsäure) mit Benzol, wo also isothermer Zerfall assoziierter Komplexe erfolgt, Dilatation eintritt, wurde beim Mischen anderer Substanzen, wie Benzylalkohol, Glyzerindiäthyläther und Isobuttersäure, für die gleichfalls wie für obige Stoffe auf Grund kryoskopischer Versuche festgestellt wurde, daß sie polymerisiert, also assoziiert sind, mit Benzol Kontraktion beobachtet.

Auch De Heen[2]) hatte gezeigt, daß die Dissoziation solcher nach Ramsay und Shields assoziierten Stoffe wie Wasser, Alkohol und Säuren von einer Volumverminderung begleitet sein kann. Van Laar[3]) hat aus den Dichteänderungen verdünnter Lösungen von Aethylalkohol in Wasser und umgekehrt von Wasser in Aethylalkohol berechnet, daß der Zerfall von 1 Mol = 18 g $(H_2O)_2$ in $2H_2O$ mit einer bedeutenden Kontraktion von 8,44 ccm für die gänzliche Umwandlung begleitet ist. Ebenso läßt sich zeigen, daß beim Uebergang von 46 g C_2H_6O in $(C_2H_6O)_2$ eine Dilatation von 2 ccm eintritt. Dies scheint insofern im Widerspruch mit Beobachtungen anderer Autoren, als in Systemen mit Alkoholen als Komponenten, in denen die assoziierten Komplexe isotherm zerfallen und Bildung von Verbindungen unwahrscheinlich ist, Dilatation eintritt, während nach van Laar Kontraktion zu erwarten wäre. A. Doroszewski und M. Roshdeswenski[4]), die späterhin aus analogen Versuchen an Mischungen von Wasser mit Propyl- und Isopropylalkohol statt des obigen Wertes von 8,44 ccm der molekularen Volumkontraktion bei Zerfall von einem Doppelmolekül Wasser in einfache Moleküle die Werte 4,67 resp. 4,79 ccm gefunden haben, meinen, daß die Grundlagen der van Laarschen

---

[1]) Accad. dei Linc. Rend. (5) **3**, II. 139—184 und Gazz. chim. ital. **24**, II. 179—190.

[2]) Mém. Cour. Acad. Roy. Belgique **49**; 1880.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 1; 1899.

[4]) Journ. der Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 442.

Berechnungen unrichtig seien[1]). Im Hinblick auf die Verschiedenheit der experimentellen Versuchsresultate ist es ganz gut möglich, daß ein etwaiges Hydrat, zu dessen Annahme wir allen Grund haben und dessen Bildung von Volumkontraktion begleitet ist, bei den van Laarschen Berechnungen falsche Resultate vortäuschte. Nach F. Fawsett[2]) bestehen alle Verbindungen von Wasser und Alkohol aus $(C_2H_6O)_{18}\,n \cdot H_2O$. Der erste Körper, der entsteht, sei stets $(C_2H_6O)_{18} \cdot H_2O$, der eine Kontraktion von ca. 0,214 Vol. des verbrauchten Wassers hervorruft. Eine weitere Anzahl Wassermoleküle kann aufgenommen werden, wobei jede eine kleinere Kontraktion als die vorhergehende bewirkt. Die Kontraktion für das ganze „System" wird angenähert durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{5{,}136\,n}{23+n} - \frac{5{,}136\,(n-1)}{23+(n-1)} = r^n\,^3).$$

Auch die Bildung der Verbindung von Aether und Chloroform, an deren Existenz nach dem früher Gesagten auf Grund der Beobachtungen von Dolezalek und Schulze nicht mehr zu zweifeln ist, verläuft unter Volumkontraktion.

4. Berechnung der Konzentration von Verbindungen auf Grund der Volumänderungen.

Im genannten System beobachteten Dolezalek und Schulze[4]) bei 20° im Maximum eine Volumkontraktion, die 1,4% des Volumens der Komponenten vor der Mischung beträgt. Die von den Verff. dilatometrisch gemessenen Volumkontraktionen pro Molekül Mischung stellt beistehende Fig. 44 graphisch dar, in der die direkt gemessenen Werte durch kleine Kreise dargestellt sind. Wenn man annimmt, daß die gesamte Volumkontraktion durch Bildung einer Verbindung von erheblich größerer Dichte, als dem Gemenge der Komponenten

[1]) Später hat übrigens J. J. van Laar in seiner Abhandlung: „Théorie générale de l'association de molécules semblables et de la combination de molécules differentes", Arch. Teyler (2) T. II, Troisième partie p. 235—331, 1909, seine Angaben neu berechnet.

[2]) Pharm. Journ. (4) **30**, 754.

[3]) Zum gleichen Resultat der Hydratbildung führt auch die Bestimmung der Brechungsindizes von Wasser-Alkoholgemischen durch D. Sidowski (Bull. de l'acad. des chim. et dist. **27**, 1181). Die oberhalb einer bestimmten Konzentration auftretenden Abweichungen von der Mischungsregel deuten nach Verf. auf Hydratbildung.

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 45—78; 1913.

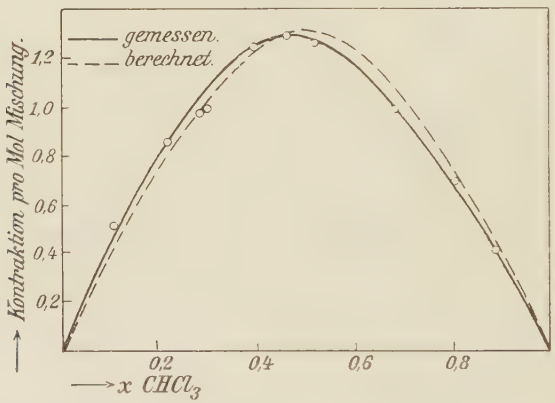
entspricht, bedingt ist[1]), so beträgt dieselbe bei Mischungen von je einem Grammol der Komponenten:

$$\frac{M_a}{d_a} + \frac{M_c}{d_c} - \frac{M_{ac}}{d_{ac}} \quad \ldots\ldots (4)$$

wenn M_a, M_c und M_{ac}, bzw. d_a, d_c und d_{ac} die Molekulargewichte und die Dichten von reinem Aether und Chloroform bzw. der Verbindung bedeuten. Hierin ist $M_{ac} = M_a + M_c$, jedoch der noch unbekannte Wert von d_{ac} größer als $d_a + d_c$.

Nach der Mischung enthält das Gemenge x_{ac}-Moleküle Verbindung und x_a- bzw. x_c-Mole Aether bzw. Chloroform. Die Kontraktion für diese x_{ac}-Moleküle ist folglich x_{ac}mal größer als obiger

Fig. 44.



Wert. Die x_{ac}-Moleküle Verbindung sind entstanden durch Vermengung von $x_a + x_{ac}$-Molekülen Aether und $x_c + x_{ac}$-Molekülen Chloroform. Die auf ein Molekül Mischung sich beziehende Kontraktion erhält man also durch Multiplikation des obigen Ausdruckes 4 mit:

$$\frac{x_{ac}}{x_a + x_{ac} + x_c + x_{ac}} = \frac{x_{ac}}{1 + x_{ac}} \quad \ldots\ldots (5)$$

Es ist also die molekulare Kontraktion

$$C = \frac{x_{ac}}{1 + x_{ac}} \left(\frac{M_a}{d_a} + \frac{M_c}{d_c} - \frac{M_{ac}}{d_{ac}} \right) \quad \ldots\ldots (6)$$

[1]) Streng genommen ist dies nicht ganz einwandfrei, weil ja die Volumänderungen, die normalem Verhalten der Komponenten entsprechen, in Rücksicht zu ziehen wären. Dieser Fehler ist aber jedenfalls ganz unerheblich und fällt vielleicht heraus, worauf die überraschende Uebereinstimmung der experimentell gefundenen Werte mit den nach Dolezalek berechneten hindeutet.

Da bei 20° die Dichten von reinem Aether bzw. reinem Chloroform $d_a = 0{,}71305$ bzw. $d_c = 1{,}4846$ betragen, ergibt sich unter Einsetzung der Molekulargewichte für die unbekannte Dichte der Verbindung

$$d_{a\,c} = \frac{193 \cdot 47}{184{,}3 - C \cdot \frac{1 + x_{a\,c}}{x_{a\,c}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Setzt man nun die gefundene Kontraktion ein bei Mischungen verschiedener Konzentration, so ergibt sich nach genannten Autoren:

Molbruch des Chloroforms	Dichte der Verbindung
0,1	1,086
0,3	1,082
0,5	1,080
0,7	1,079
0.9	1,084

Aus der Tatsache, daß sich im gesamten Konzentrationsgebiet derselbe Zahlenwert für die Dichte der Verbindung, im Mittel 1,081, ergibt, ist zu ersehen, daß in der Tat ohne erheblichen Fehler die gesamte Volumkontraktion auf Rechnung der Bildung der Verbindung gesetzt werden kann. Berechnet man nach obiger Gleichung 6 den Wert von C für eine Reihe verschiedener Konzentrationen, so ergibt sich gute Uebereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze mit dem beobachteten Wert von C, wie die gestrichelte Kurve in Fig. 44 es andeutet.

Die Uebereinstimmung geht aber noch weiter, indem unter Benutzung zweier Werte der Kontraktionen und unter der Annahme, daß der wahre Molbruch durch

$$\left.\begin{array}{l} x_a + x_{a\,c} + x_c = 1 \\ \text{und die Gleichgewichtskonstante durch} \\ K = \dfrac{x_{a\,c}}{x_a \cdot x_c} \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

ausgedrückt wird, aus der Volumkontraktion sich die Gleichgewichtskonstante für die Verbindung zu rund 2 ermitteln läßt. Dieser Wert steht in vorzüglicher Uebereinstimmung mit dem aus den Dampfdruckmessungen für diese Temperatur abgeleiteten Werte, soweit es eben die Meßfehler zulassen.

Dieser Berechnung liegt, wie erwähnt, die Annahme zugrunde, daß bei normalem Verhalten der Komponenten obige Mischungsregel

streng zutrifft, oder richtiger, daß die normalem Verhalten der Komponenten entsprechende Volumänderung gegenüber der durch Bildung der Verbindung bedingten klein und daher zu vernachlässigen ist.

Hier und da findet man die Annahme verbreitet, daß im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten der Mischungsvorgang mit keinerlei Volumänderung verknüpft sei. Daß dies nicht richtig sein kann, geht schon von vornherein aus unseren bisherigen Darlegungen hervor.

5. Die Volumänderungen bei normalem Verhalten normaler Flüssigkeiten.

Wir haben gesehen, daß die Volumänderungen ein kleiner Bruchteil der Gesamtenergieänderung beim Mischungsvorgang sind, der im Verhältnis zur Mischungswärme klein ist. Nun ist aber, wie wir gesehen haben, die Gesamtenergieänderung auch bei normalem Verhalten von Komponenten im allgemeinen nicht Null, sondern hat immer, infolge der gegenseitigen Beeinflussung der van der Waalsschen Konstanten, einen bestimmten endlichen Betrag, der nur, wenn $b_1 \sqrt{a} = b_2 \sqrt{a_1}$ ist, Null wird. Gelegentlich der Bestimmung der Größe des Betrages der Mischungswärme haben wir (S. 41) die gesamte Energieänderung der Mischungswärme gleich gesetzt, was erlaubt scheint, da die auf Volumänderung zurückzuführende Energieänderung im Verhältnis zu dem der Mischungswärme entsprechenden Betrag nur klein ist.

Wenn wir aber die Volumänderung für sich betrachten, so dürfen wir sofort schließen, daß sie als Teilbetrag der gesamten Energieänderung auch bei normalem Verhalten der normalen Komponenten ebenso wie die Mischungswärme, nicht Null sein sondern endliche Beträge aufweisen wird, die sich aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung, angewendet auf Flüssigkeitsgemische, ergeben.

Bereits Tammann[1]) hat darauf hingewiesen, daß beim Lösungsvorgang, abgesehen von Einflüssen durch chemische Reaktion zwischen den Komponenten der Lösung, eine Volumänderung eintreten muß.

Löst man in wechselnden Mengen eines Lösungsmittels vom Volumen v'' je 1 Grammol eines zweiten Stoffes auf, so wird sich

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 529—536.

sowohl das Volumen des Lösungsmittels wie das des gelösten Stoffes Φ ändern, weil beide von dem ihnen eigenen inneren Druck auf den der Lösung gebracht werden. Die Aenderung des inneren Druckes, welche das Lösungsmittel erfährt, betrage ΔK, die z. B. aus der Wärmeausdehnung der Lösungen bestimmt werden kann. Die Volumänderung $\Delta\Phi$, welche der zu lösende Stoff erleidet, kann aber nicht angegeben werden, weil der Unterschied zwischen innerem Druck des sich lösenden Stoffes und dem des Lösungsmittels fürs erste nicht bestimmbar ist.

Außer diesen Volumänderungen kommt noch ein anderer Betrag hinzu. Aus den Beobachtungen von Braun[1]) und Kuenen[2]) und den Berechnungen von Galitzyn[3]) sowie Margules[4]) geht hervor, daß das Daltonsche Summengesetz für das Volumen von Gasen bei der Mischung seine Gültigkeit unter höheren äußeren Drucken (einige Zehner Atmosphären) verliert. Gilt schon das Summationsgesetz der Volumina bei verhältnismäßig geringen äußeren Drucken nicht, so ist eine Gültigkeit desselben bei den viel höheren Drucken in Flüssigkeiten nicht zu erwarten, und es ist für die Volumänderung beim Mischungsvorgang noch ein Glied $\Delta\Sigma v$ zu berücksichtigen, das also gewissermaßen der Abweichung vom Daltonschen Summengesetz entspricht.

Die Volumänderung beim Mischungsvorgang ist gegeben durch:

$$\Delta v = \Delta\Phi + \Delta v'' + \Delta\Sigma v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

also durch eine Summe aus drei Gliedern, wo $\Delta\Phi$ die Volumänderung bedeutet, welche der gelöste Stoff erleidet, wenn sein Binnendruck auf den des Lösungmittels gebracht wird, und $\Delta v''$ die Volumänderung ist, welche die Mischung unter dem Binnendruck des Lösungsmittels erleidet, wenn in derselben der Binnendruck auf den der Lösung erhöht wird.

Handelt es sich um Lösungen von Elektrolyten oder überhaupt um Stoffe, deren Molekulargewicht sich beim Lösungsakt ändert, so umfaßt $d\Phi$ die diesen Vorgängen entsprechenden Volumänderungen. $\Delta\Phi$ und $\Delta v''$ haben häufig entgegengesetzte Vorzeichen; beide hängen von der Konzentration ab. $\Delta\Sigma v$ hat die Bedeutung der Volumänderung beim Mischungsvorgang unter dem Binnendruck des

[1]) Wied. Ann. **34**, 943; 1888.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 127; 1893.
[3]) Wied. Ann. **41**, 588 u. 770; 1890.
[4]) Wiener Sitz.-Ber. **97**, 1399; 1888.

Lösungsmittels. Späterhin hat H. Medforth Dawson[1]) die von Tammann aufgestellte Gleichung in der Form:

$$dv = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

vorgeschlagen, wo $\Delta\varphi_1$ und $\Delta\varphi_2$ die den Aenderungen der Binnendrucke bei der Bildung der Lösungen entsprechenden Volumänderungen der Komponenten darstellen, falls die Lösungen sich normal verhalten. Aus dem Gesagten geht schon hervor, daß auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Mischungsvorgang mit Volumänderungen begleitet sein wird, die nur in besonderen Grenzfällen sich dem Nullwert nähern, daß also obige Mischungsregeln 2, 2a und 3, ausgedrückt durch das Volumen bzw. die Dichte, nur in ganz besonderen Grenzfällen innerhalb der Fehlergrenze die Volumverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische werden ausdrücken können. Flüssigkeiten, die das letzterwähnte Verhalten zeigen, nennt Biron[2]) „isofluide" Flüssigkeiten. Er betont ganz mit Recht, daß es zwischen den Lösungen solcher isofluider Flüssigkeiten und solchen, deren Komponenten chemisch aufeinander einwirken, eine kontinuierliche Reihe von Uebergangslösungen gibt, deren Volumina bzw. Dichten kleinere oder größere Abweichungen von den nach oben erwähnten Mischungsregeln 2, 2a und 3 berechneten Werten zeigen. Verf. meint, daß die kleinen Abweichungen, wie solche von ihm auch bei Gemischen nichtassoziierter Flüssigkeiten, implizite also auch normaler, sich im Gemisch normal verhaltender Komponenten vorausgesetzt werden, besonders einfachen Gesetzen unterworfen wären. Er stellt für diese die Beziehung auf

$$d = \frac{d_1 d_2}{d_2 g + d_1 (1 - g)} \pm K m_1 m_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

wo K eine Konstante, m_1 und m_2 die Molekülzahlen der Komponenten bedeuten. Die Gültigkeit dieser Regel bestätigte Verf. für die folgenden binären Flüssigkeitsgemische, für die Verf. nachstehende Zahlenwerte (Tabelle 22) der Dichten und der K-Werte anführt.

Dieselbe einfache Gesetzmäßigkeit der Abweichungen der Dichten binärer Flüssigkeitsgemische von der Additivitätsregel findet Verf. für weitere 11 Flüssigkeitspaare, deren Dichten von Brown[3]) und Linnebarger[4]) bestimmt worden waren. Sie scheint also für Gemische normaler Flüssigkeiten allgemein gültig zu sein.

[1]) Journ. Chem. Soc. **97**, 1896.
[2]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, 569—586; 1909.
[3]) Journ. Chem. Soc. Lond. **39**, 202.
[4]) Amer. Chem. Journ. **18**, 429.

Tabelle 22.

	Gemische von	Dichten der Komponenten bei 20°		K
		d_1	d_2	
1	Aethyljodid + Aethylazetat	1,9365	0,9006	− 0,0305
2	Benzol + Aethylenchlorid	0,8787	1,2548	− 0,0097
3	Chlorbenzol + Brombenzol	1,1065	1,4960	− 0,0005
4	Benzol + Chlorbenzol	0,8790	1,1065	− 0,0010
5	Benzol + Brombenzol	0,8790	1,4960	+ 0,0003
6	Benzol + Toluol	0,8790	0,8661	− 0,0038
7	Toluol + Chlorbenzol	0,8661	1,1065	+ 0,0042
8	Toluol + Brombenzol	0,8661	1,4960	+ 0,0054
9	Benzol + Tetrachlorkohlenstoff	0,8790	1,5937	+ 0,0001
10	Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff	1,4867	1,5937	− 0,0065
11	Aethylenchlorid + Aethylenbromid	1,2551	2,1804	− 0,0024
12	Tetrachlorkohlenstoff + Chlorbenzol	1,5937	1,1065	+ 0,0065
13	Tetrachlorkohlenstoff + Brombenzol	1,5937	1,4960	+ 0,0086
14	Aethylazetat + Aethylformiat	0,9001	0,9175	− 0,0012
15	Aethylazetat + Methylazetat	0,9001	0,9346	− 0,0013
16	Methylazetat + Aethylformiat	0,9346	0,9175	+ 0,0001

Dieses Kompressionsgesetz gilt nach Biron[1]) auch bei verschiedenen Temperaturen.

Im allgemeinen erleiden die K-Werte natürlich Veränderungen mit der Temperatur. Für die Systeme Benzol-Chlorbenzol und Benzol-Brombenzol nimmt K ziemlich stark und regelmäßig zu. Nur für das Flüssigkeitspaar Brombenzol-Chlorbenzol, wo diese Zahlenbeträge sehr klein sind, streben sie mit steigender Temperatur einem Grenzwert zu. Verf. meint, daß also nur Chlor- und Brombenzol, die auch dem Gesetze der korrespondierenden Zustände streng folgen, isofluide Flüssigkeiten darstellen. Es ist sehr interessant, daß Verf. festgestellt hat, daß zwischen den Werten von K, die mit der Volumänderung in enger Beziehung stehen, bei Stoffen, die derselben Klasse von Verbindungen angehören, und dem Unterschiede der kritischen Drucke der Komponenten ein Parallelismus besteht, und er zieht den Schluß, daß zwei Stoffe, falls sie derselben Klasse von Verbindungen angehören, dem Gesetze der korrespondierenden Zustände folgen und naheliegende kritische Drucke aufweisen, isofluid sind. Bezeichnet man mit v_1

[1]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 167 ff.; 1910.

und v_2 die Molekularvolumina der Komponenten, mit β_1 und β_2 die Kompressibilitätskoeffizienten, mit φ_1 und φ_2 die Binnendrucke der Komponenten eines binären Gemisches und mit dv die beim Mischungsvorgang stattfindende Volumänderung, dann ist nach Biron[1]) einerseits

$$dv = Kx(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

anderseits[2])

$$dv = (\beta_1 v_1 - \beta_2 v_2)(\varphi_2 - \varphi_1)\, x(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

woraus folgt

$$K = (\beta_1 v_1 - \beta_2 v_2)(\varphi_2 - \varphi_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Aus dieser Gleichung 14 geht hervor, daß zwei Stoffe nur dann isofluid sein können, falls sie dem Gesetz der korrespondierenden Zustände folgen und falls ihre kritischen Drucke einander gleich sind. In diesem Falle würden die Binnendrucke gleich, d. h. $\varphi_1 - \varphi_2$, also $K = 0$.

Dies trifft natürlich nicht streng zu, wohl aber in erheblicher Annäherung, da ja, wie erwähnt, die van der Waalsschen Konstanten a und b nicht temperaturkonstant sind. Es ist also streng genommen bei Gleichheit der kritischen Drucke K nicht Null, sondern nur dann, wenn gerade bei der Temperatur des Mischungsvorgangs $\frac{a_1}{b_1^{\,2}} = \frac{a_2}{b_2^{\,2}}$ ist.

Aus obiger Gleichung geht hervor, daß, wie auch experimentell durch Biron festgestellt wurde, große Unterschiede der kritischen Drucke der Komponenten wohl große Unterschiede ihrer Binnendrucke und damit große Werte von K bedingen, daß aber zwischen K und $\varphi_2 - \varphi_1$ kein direkter Parallelismus wegen des Faktors $(\beta_1 v_1 - \beta_2 v_2)$ bestehen kann, der nur bei chemisch gleichartigen, einer Klasse angehörenden Stoffen ziemlich konstante Werte hat.

Zu ganz demselben Resultat kommen wir nach van Laar, wenn wir die van der Waalssche Zustandsgleichung für den Wert von dv anwenden; bei normalem Verhalten normaler Komponenten können wir schreiben

$$dv = v - [(1-x)v_1 + xv_2] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

oder da $v = b + (v - b)$ ist, auch:

$$dv = [b - (1-x)b_1 + xb_2] + [(v-b) - (1-x)(v_1 - b_1) + x(v_2 - b_2)] \quad (16)$$

Nach S. 28 wird $b - (1-x)b_1 + xb_2 = 0$.

---

[1]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 188—99.

[2]) Wenn man den Binnendruck additiv ansetzt.

Führen wir nach der Zustandsgleichung für Flüssigkeiten S. 26 Gleichung 2a die Werte für $(v - b_1)$, $(v_1 - b_1)$ und $(v_2 - b_2)$ ein, so wird

$$dv = RT\left[\frac{b^2}{a} - (1-x)\frac{b_1^2}{a_1} + \frac{b_2^2}{a_2}\right] \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

oder nach Einführen der Werte für b und a nach S. 28 u. 44 wird

$$dv = RT\left[\frac{((1-x)b_1 + x b_2)^2}{((1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2})^2} - \left((1-x)\frac{b_1^2}{a_1} + x\frac{b_2^2}{a_2}\right)\right] \quad (18)$$

Schon aus dieser Gleichung sieht man, daß dv Null wird bei $x = 0$ oder $x = 1$, und auch wiederum wenn

$$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$$

ist, d. h. mit einiger Annäherung, wenn die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so läßt sich ableiten:

$$dv = \frac{2RT}{\frac{a}{b}} x(1-x)(b_1 - b_2 + \delta)\left(1 - \frac{b_2\sqrt{a_1}}{b_1\sqrt{a_2}}\right) \quad . \quad (19)$$

wo $\delta = 0$ wird, wenn $b_1\sqrt{a_1} = b_2\sqrt{a_2}$ ist, in welchem Falle nach obigem ja auch $dv = 0$ ist. Aus der bekannten Beziehung:

$$RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$$

(T_c die kritische Temperatur der Mischung) erhalten wir schließlich, wenn wir für $b_1 - b_2 + \delta : v_1 - v_2$ schreiben, ferner für die kritischen Drucke die Komponenten $p_{c_1} = \frac{1}{27}\frac{a_1}{b_1^2}$ und $p_{c_2} = \frac{1}{27}\cdot\frac{a_2}{b_2^2}$ setzen,

$$dv = \frac{16}{27}\frac{T}{T_c} x(1-x)(v_1 - v_2)\left(1 - \sqrt{\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}}\right) \quad . \quad (20)$$

Diese Beziehung gestattet nur unter Kenntnis der kritischen Drucke und der Molekularvolumina der Komponenten das Vorzeichen und, wenn die kritische Temperatur der Mischung bekannt ist, auch den Wert der Volumänderung zu berechnen. Es soll natürlich an dieser Stelle bemerkt werden, daß als eine weitere Bedingung für diese Ableitungen die Temperatur der Mischung genügend weit von der kritischen Temperatur der Mischung T_c entfernt sein

muß, da sonst in der Zustandsgleichung p gegen $\frac{a}{v^2}$ nicht vernachlässigt werden darf.

Wir sehen aus Formel 20, daß in der Tat auch bei normalem Verhalten der Komponenten in den Mischungen der Mischungsvorgang von einer Volumänderung begleitet sein kann. Nur ist aus dieser Formel nicht etwa wie bei der Formel für die Mischungswärme das Vorzeichen von dv eindeutig abzuleiten, sondern wird, wenn wir v_1 immer größer als v_2 wählen, vom Verhältnis $\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}$ abhängen.

Ist $p_{c_1} > p_{c_2}$, wird dv negativ (Kontraktion); ist $p_{c_1} < p_{c_2}$, wird dv positiv (Dilatation). Es kann also bei normalem Verhalten der normalen Komponenten im allgemeinen sowohl Dilatation als Kontraktion eintreten, und in solchen Fällen wird das Vorzeichen über das ganze Konzentrationsgebiet gleich sein und die dv-Kurve die Form einer schiefen Parabel haben. Die Möglichkeit verschiedenen Vorzeichens auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten und ihrer Gemische ist die zweite mögliche Ursache der Verschiedenheit des Vorzeichens von Volumänderung und Mischungswärme, also der Abweichungen der oben S. 159 erwähnten Regel von Backhuis Roozeboom. Abweichungen von den nach einer der obigen Formeln 18—20 berechenbaren Werten der Volumänderungen bei normalem Verhalten normaler Komponenten sind dann auf Rechnung chemischer Reaktionen zwischen den Komponenten zu setzen, die zu Aenderungen der Molekülzahl führen.

Wenn wir im großen ganzen bei positiven Abweichungen von den berechneten Volumänderungen, unabhängig davon, ob der beobachtete Wert von dv positiv oder negativ ist, die also mit Dilatation verbundenen Reaktionen auf Zerfall komplexer Moleküle, bei negativen Volumänderungen (wieder unabhängig vom Vorzeichen des beobachteten Wertes von dv) auf mit Kontraktion verbundene Reaktionen weisende Abweichungen auf Bildung von Verbindungen deuten würden, so ist dieser Schluß aus dem Abweichen des berechneten und beobachteten Wertes von dv lange nicht mit dieser Schärfe zu ziehen, wie etwa der gleichsinnige aus den Abweichungen der Werte der Mischungswärmen. Abgesehen davon, daß wir ja nicht wissen, ob wirklich ganz allgemein in jedem Fall der Bildung von Verbindungen Kontraktion, dem Zerfall von Komplexen Dilatation entspricht, ist hier der Unterschied des Teilwertes von dv,

der auf Rechnung chemischer Reaktionen der Komponenten zu setzen ist, und des normalem Verhalten entsprechenden Teilwertes von dv viel kleiner, als bei den Mischungswärmen der Fall ist.

Es fallen die Fehler hier, wo außerdem die experimentelle Bestimmung von dv sich mit viel geringerer Schärfe durchführen läßt als die der Mischungswärme, viel mehr ins Gewicht und erschweren so die Schlüsse über die Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische aus der gemessenen Volumänderung allein.

Haben wir nach anderen Methoden bestimmte Anhaltspunkte über das Verhalten der Komponenten im Gemische gewonnen, dann können wir auf Grund dieser die Volumänderungen deuten. Schlüsse aus den Volumverhältnissen allein scheinen mir recht unsicher und führen oft zu sonderbaren Annahmen.

So stellte z. B. Wanklyn[1]) den Satz auf, daß es ein für Gase und Flüssigkeiten gültiges Gesetz sei, daß das Volumen eines Gemisches gleich der Summe der Volumina seiner einzelnen Bestandteile sei. Die Abweichungen, die z. B. in konzentrierten Zuckerlösungen beobachtet werden, erklärt Wanklyn damit, daß verdünnte Zuckerlösungen aus einem Gemisch von Wasser und flüssigem Zucker (d = 1,634), konzentrierte Lösungen dagegen aus einem Gemisch von jenem und festem Zucker (d = 1,606) bestehen, welcher Umstand auch die Zähigkeit der letzteren bedingen soll. Der Kontraktion, wie sie z. B. bei Salzlösungen fast regelmäßig zu beobachten ist, trägt dieser Autor durch die Annahme Rechnung, daß diese aus einem Gemisch von Wasser und flüssigen Hydraten bestehen.

6. Typen der dv, x-Kurven und Anwendung der van Laarschen Formel.

Wenn wir die experimentell gefundenen Kurven der Werte von dv übersehen, können wir wieder außer dem Fall, daß dv über das gesamte Konzentrationsgebiet Null wird, wie es beim System Chlorbenzol-Brombenzol der Fall zu sein scheint, drei Typen unterscheiden:

I. Ueber das gesamte Konzentrationsgebiet liegt Dilatation vor. dv ist positiv, wie es z. B. der Fall ist bei annähernd normalem Verhalten normaler Komponenten beim binären System m-Xylol-o-Xylol (Fig. 45) u. a. m. sowie bei solchen, in denen isothermer Zerfall asso-

[1]) Chem. News **65**, 122.

ziierter Moleküle eine Kontraktion erwarten läßt, wie z. B. beim System von Toluol-m-Kresol (Fig. 46).

II. Ueber das gesamte Konzentrationsgebiet liegt Kontraktion vor, d v ist negativ. Bei normalen Komponenten ist dies z. B. der Fall beim System Propylazetat-Amylformiat, Fig. 47, im Falle der Bildung einer Verbindung beim System m-Kresol-o-Toluidin, Fig. 48.

Bei assoziierten Komponenten, von denen wir annehmen dürfen, daß sie zu Verbindungen zusammentreten, wo also der Verlauf der d v, x-Kurve durch Kompensation zweier inverser Einflüsse bedingt ist, kann je nach der Temperatur der Typ I oder II vorliegen,

Fig. 45.

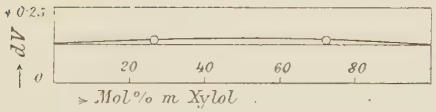


Fig. 46.

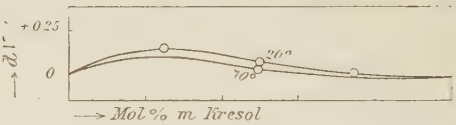


Fig. 47.

Fig. 48.

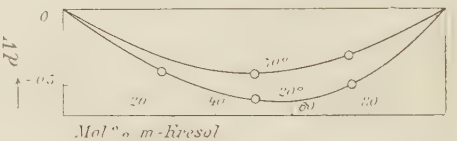


Fig. 49.

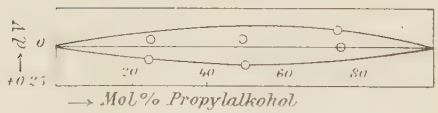
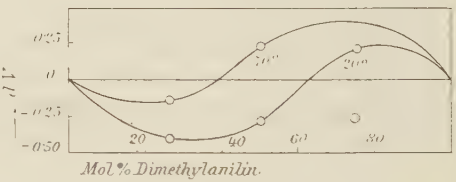


Fig. 50.



wie wir es z. B. beim System Methylalkohol-Propylalkohol beobachtet haben, Fig. 49, oder es kann auch ähnlich wie bei den Kurven der Mischungswärmen

III. je nach der Konzentration bei ein und derselben Temperatur positiv-negativer Verlauf der d v, x-Kurve vorhanden sein, wie es z. B. beim System Dimethylanilin-m-Kresol beobachtet wurde (Fig. 50).

Um ein Bild von der Uebereinstimmung beobachteter und nach der van Laarschen Formel 20 berechneter Werte von d v zu geben, seien einige diesbezügliche Berechnungen tabellarisch (Tabelle 23) mitgeteilt.

Tabelle 23.

Aequimolare Mischung		Kritische Temperatur der Komponenten in Grad C		T_c absolut als Mittelwert	Molekularvolumen bei T = 293°		$v_1 - v_2$	Kritische Drucke		d v berechnet	d v experimentell bestimmt	d(d v) Volumabweichung vom norm. Verhalten
1	2	t_1	t_2		v_1	v_2		$p\,c_1$	$p\,c_2$			
Aethylazetat	Methylazetat	250	233,7	515	98,05	79,42	18,63	38,00	46,33	+ 1,46	− 0,15	− 1,7
Amylformiat	Propylazetat	302.6	276,2	562	132,30	115,62	16,70	34,12	33,19	− 0,23	− 0,10	+ 0,13
Toluol	Benzol	321	288,5	578	106,50	89,00	17,50	41,60	47,90	+ 0,65	+ 0,05	− 0,6
m-Xylol	Benzol	349	288,5	569	122,75	89,00	33,65	35,80	47,90	+ 3,65	+ 0,15	− 3,5
m Xylol	o-Xylol	349	363	629	122,56	120,53	2,03	35.80	36,90	+ 0,021	+ 0,05	− 0,16
p-Xylol	m-Xylol	348.5	349	622	123,25	122,58	0,67	35,00	35,80	+ 0,005	− 0,05	− 0,10
p-Xylol	o-Xylol	348,5	363	629	123,25	120,53	2,72	35,00	36,90	+ 0,047	− 0,15	− 0.20
m-Kresol	Benzol	432	288,5	633	104,50	89,0	15,50	45,00	47,90	+ 0,32	+ 0,25	− 0,07
Toluol	m-Kresol	321	432	650	106,50	104,50	2,00	41,60	45,00	+ 0,05	+ 0,05	+ 0,0
Anilin	n-Propylalkohol	425,6	263	617	90,90	74,79	16,11	52,35	51,00	- 0,16	− 0,80	− 0,6
n-Propylalkohol	Methylalkohol	263	240	525	74,76	40,40	34,40	51,00	78,50	+ 5,44	+ 0,05	− 5,00
Dimethylanilin	m-Kresol	414.5	432	696	126,50	104,50	22,00	35,80	45,00	+ 1,48	− 0,30	- 1.80
Dimethylanilin	m-Xylol	414.5	349	655	126.50	122,60	3,90	35,80	35,80	0,00	− 0,20	- 0,20

In bezug auf die Anwendung der van Laarschen Formel 20 sei noch bemerkt, daß die kritischen Temperaturen von Mischungen in erster Annäherung aus den kritischen Temperaturen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnet wurden, eine Annäherung die um so mehr erlaubt scheint, als ja die Fehler, die hierdurch gemacht werden, das Endresultat wenig, die Vorzeichen überhaupt nicht beeinflussen können. In Tabelle 23 sind für die äquimolaren Mischungen jener Systeme, in denen die kritischen Daten der Komponenten mit genügender Sicherheit bekannt sind, für 20° — einer von der kritischen Temperatur genügend weit abliegenden Temperatur — in der drittletzten Spalte die berechneten Werte von d v angeführt worden und in der vorletzten Spalte die experimentell bestimmten Werte von d v, in Kubikzentimetern ausgedrückt, eingetragen.

Bevor wir die Resultate obiger Berechnungen diskutieren, sei an zwei Fehlerfaktoren erinnert. Einmal der Fehler in der experimentellen Bestimmung von d v, den ich mit ± 0,025 veranschlagen

zu sollen glaube. Zweitens muß man bedenken, daß das Verhältnis der kritischen Drucke der Komponenten sehr stark das Resultat beeinflußt, besonders wenn dv überhaupt klein und von Null wenig verschieden ist.

Nun sind aber bei den Literaturangaben über die kritischen Drucke Fehler von ein bis zwei Atmosphären nicht selten. In solchen Fällen, wo dv klein ist, wird ein solcher Fehler schon ins Gewicht fallen, so daß man zur Entscheidung der Frage, ob normales oder anomales Verhalten vorliegt, Differenzen von $\pm$ 0,1 cm^3 in den Werten von dv bereits als möglicherweise in der Fehlergrenze liegend wird ansehen müssen. Diese Richtschnur haben wir uns für die Diskussion der Ergebnisse der Tabelle 23 vor Augen zu halten.

Von Systemen zweier Ester sind zwei in das Bereich der Diskussion gezogen worden: das System Aethylazetat-Methylazetat und das System Amylformiat-Propylazetat. Während bei erstgenanntem System bei normalem Verhalten eine Volumänderung von 1,46 cm^3 sich berechnete, beobachteten wir eine solche von — 0,15. Da wir aus den Mischungswärmen jedoch auf normales Verhalten normaler Komponenten schließen dürfen, liegt hier vielleicht ein besonders großer Fehler vor. Im System Amylformiat-Propylazetat ist das Vorzeichen von dv negativ, wie es die Theorie bei normalem Verhalten erfordert, nur ist die beobachtete Kontraktion um 0,13 cm^3 zu klein gegenüber dem Falle normalen Verhaltens. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten experimentellen Fehler dürfte es erlaubt sein, bei diesem System von annähernd normalem Verhalten zu reden.

Von den Systemen je zweier aromatischer Kohlenwasserstoffe scheinen Toluol-Benzol und m-Xylol-Benzol keinesfalls normal, indem bei Annahme normalen Verhaltens Dilatation von 0,6 cm^3 bzw. 3,5 cm^3 sich ergeben würde. Aehnliches deutet auch der Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Mischungswärmen an.

Von den Systemen der drei isomeren Xylole sind die Systeme o-Xylol-m-Xylol und m-Xylol-p-Xylol nahezu normal, indem die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Volumänderung 0,16 cm^3 bzw. 0,10 cm^3 beträgt; etwas stärker ist die diesbezügliche Abweichung bei System o-Xylol-p-Xylol mit einer Abweichung der Volumänderung mit — 0,20 cm^3.

Auffallend ist, daß bei den Systemen m-Kresol-Benzol und m-Kresol-Toluol die beobachteten und berechneten Werte von dv fast zusammenfallen. Man wäre also geneigt, insofern an ein normales Verhalten zu denken — d. h. daß der Molekularzustand der Kom-

ponenten im Gemisch gleich bleibt —, als man annehmen müßte, daß die assoziierten Moleküle des m-Kresols bestehen bleiben und Toluol und Benzol als zweite Komponenten keinen Zerfall der assoziierten Mole von m-Kresol in den Gemischen verursachen würden. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, da sich der Zerfall der Moleküle von m-Kresol in beiden Fällen bereits aus den Werten der Mischungswärme ableiten läßt. Die Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten dv-Werte kann zwei Gründe haben. Entweder ist der Zerfall nicht von Volumänderung begleitet, oder aber, was wahrscheinlicher ist, es ist dies nur scheinbar der Fall, indem ja bei der Berechnung von dv das einfache Molekulargewicht in Rechnung gesetzt wurde, was nicht zutrifft. Bei gleicher Berechnungsart zeigen Systeme je zweier assoziierter Komponenten Methylalkohol-Propylalkohol bzw. Anilin-Propylalkohol starke Abweichungen vom normalen Verhalten der Komponenten, indem gegenüber einem solchen Kontraktionen von 0,64 cm^3 bzw. 5,00 cm^3 zu beobachten sind.

Eine starke Kontraktion zeigt auch das System m-Kresol-Dimethylanilin, in welchem die beiden Komponenten in flüssigem Zustand eine Verbindung liefern, indem statt der für normales Verhalten berechneten Dilatation von + 1,48 cm^3 eine Kontraktion von 0,30 cm^3 beobachtet wurde. Es erübrigt noch das System Dimethylanilin-m-Xylol, das theoretisch infolge Gleichheit der kritischen Drucke, bei normalem Verhalten der Komponenten in den Mischungen, eine Volumänderung $dv = 0$ zeigen sollte. Im ersteren Falle beobachteten wir statt $dv = 0$ eine Kontraktion von 0,20 cm^3, bei deren geringem Wert ein annähernd normales Verhalten bei Berücksichtigung allfälliger Fehler möglich erscheint, zumal ja obige Formel übrigens gleichfalls nur eine angenäherte Berechnung erlaubt, da sie Konstanz der van der Waalsschen Konstanten voraussetzt, was nicht zutrifft.

Im System Chlorbenzol-Brombenzol berechnet sich, da die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind, eine Volumänderung von Null. In der Tat ist nach Biron die Volumänderung in diesem System von Null nur wenig verschieden, d. h. das System ist als normal anzusehen. Wir sehen also, daß auch auf Grund des Studiums der Volumverhältnisse ein annähernd normales Verhalten zeigen die Systeme:

Propylazetat-Amylformiat	p-Xylol-o-Xylol
m-Xylol-o-Xylol	Dimethylanilin-m-Xylol
m-Xylol-p-Xylol	Chlorbenzol-Brombenzol.

Die in allen übrigen Fällen beobachteten größeren Abweichungen vom berechneten Verhalten machen sich dahin bemerkbar, daß Kontraktionen eintreten, was auf Assoziationserscheinungen hindeuten dürfte. Für einzelne Systeme war ein gleichsinniger Schluß aus den Abweichungen der berechneten und beobachteten Mischungswärmen gezogen worden.

7. Die Aenderungen des Volumens mit der Temperatur.

Statt der Volumänderungen bei isothermer Mischung zweier Flüssigkeiten können wir auch die Volumänderungen infolge Temperaturänderung betrachten, die uns bei bestimmt zusammengesetzten Mischungen gestatten, zunächst qualitative Schlüsse auf die Anwesenheit komplexer Moleküle in den Flüssigkeitsgemischen zu ziehen.

Betrachten wir die Volumveränderung reiner, normaler Flüssigkeiten. Für dieselben gilt bekanntlich in einiger Annäherung das Mendelejewsche Gesetz: $v = \frac{v_0}{1 - kt}$, das Konowalow[1]) aus der van der Waalsschen Gleichung abgeleitet hat. Für Ausdehnungsarbeit folgt, wenn der gesamte Druck in der Oberfläche $p + \frac{a}{v^2}$ ist,

$$\int_{v_0}^{v} \left(p + \frac{a}{v^2}\right) dv = \int_{0}^{t} M\,dt$$

oder

$$p(v - v_0)\,dv + \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v}\right) a = \int_{0}^{t} M\,dt$$

Unter der de Heenschen Annahme, daß bei Flüssigkeiten wie bei vollkommenen Gasen die Ausdehnungsarbeit unabhängig von der Temperatur ist, folgt:

$$p(v - v_0) + a\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v}\right) = Mt$$

Hat v und ebenso p wie es bei Flüssigkeiten der Fall ist, einen verhältnismäßig kleinen Wert, so verschwindet das erste Glied und es ist

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 42; 1887.

$$a\left(\frac{1}{v_0}-\frac{1}{v}\right)=Mt \quad \text{oder} \quad v=\frac{v_0}{1-\frac{M v_0 t}{a}}$$

Zieht man die Konstanten zusammen, wird:

$$v=\frac{v_0}{1-kt} \quad \text{oder} \quad k=\frac{v_2-v_1}{v_1(t_2-t_1)}$$

Bei normalem Verhalten der Komponenten wird der Ausdehnungskoeffizient k von Mischungen nur wenig vom additiven Verhalten abweichen, eben nur insoweit, als es durch die Aenderung der gegenseitigen Beeinflussung der a-Werte der Komponenten im betrachteten Temperaturintervall bedingt ist.

So hat erst jüngst W. Herz[1]) gezeigt, daß das Mendelejewsche Gesetz für viele binäre Gemische von Nichtelektrolyten d. h. bei annähernd wenigstens normal sich verhaltenden normalen Komponenten gilt.

Vollzieht sich jedoch beim Mischen im betrachteten System eine chemische Reaktion, z. B. Bildung von Komplexen mit erheblicher Wärmeentwicklung oder Zerfall assoziierter Moleküle unter Wärmeabsorption, so wird mit steigender Temperatur die Konzentration der unter Wärmeentwicklung sich bildenden Komplexe erheblich abnehmen. Diese Konzentrationsabnahme wird im betrachteten Temperaturintervall, falls die Bildung oder der Zerfall von Komplexen mit Volumänderungen verbunden ist, bei Dilatation eine Volumvermehrung, bei Kontraktion eine Volumverminderung bedingen, d. h. es wird der Ausdehnungskoeffizient größer oder kleiner sein, als es der Fall wäre, wenn solche mit steigender Temperatur zerfallende Komplexe nicht in der Mischung vorhanden wären.

Eine Kurve, die die Abhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten von der Konzentration der Mischungen darstellt, wird also von einer, die beiden Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten verbindenden Geraden in solchen Fällen erheblicher abweichen, als es bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Fall wäre.

So hat beispielsweise J. C. Hubbard[2]) die isothermen Volumänderungskurven in den Systemen

Schwefelkohlenstoff-Methylal	Jodäthyl-Aethylazetat
Schwefelkohlenstoff-Azeton	Tetrachlorkohlenstoff-Benzol
Essigsäure-Benzol	

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 632; 1913. **87**, 63; 1914.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 207; 1910.

bei zwei Temperaturen, 25° und 35,2° oder 50°, untersucht. In allen Fällen ist die dv, x-Kurve positiv und zwar nimmt mit steigender Temperatur die positive Abweichung zu. Da es sich in fast allen untersuchten Systemen mehr oder minder um assoziierte Komponenten handelt, ist der Schluß erlaubt, daß diese Erscheinung damit zu erklären ist, daß die assoziierten Komponenten mit steigender Temperatur in immer erheblicherem Maße zerfallen. Aehnliches gilt für das System Chloroform-Azeton, wo eine Verbindung vorliegt. Der hier fast im gesamten Konzentrationsgebiet vorhandene negative Verlauf der dv, x-Kurve zeigt bei höherer Temperatur erheblich stärkere Kontraktion, vermutlich infolge Zerfalles der Verbindung.

Nach Atkins und Wallace[1]) ändern sich die Dichten der äquimolekularen Gemische von aliphatischen Alkoholen in Wasser schneller mit der Temperatur als die der reinen Alkohole, was nach Verf. für eine hohe Assoziation in diesen Gemischen spricht, da die thermische Ausdehnung einmal durch das größere Volumen der einzelnen Molekel und dann auch durch die bei der Dissoziation eintretende Vermehrung der Molekeln zustande kommt.

Das gleichartige Verhalten der wäßrigen Gemische verschiedener Alkohole deutet darauf hin, daß die Assoziation in den Gemischen zwischen ungleichen Molekülen erfolgt. Das entgegengesetzte Verhalten des Methylalkohols wird mit der hohen Assoziation der reinen Flüssigkeit erklärt. Als Verf. mittels der Traubeschen Atomvolumina die Mol.-Volumina der Gemische unter der Annahme der Existenz von Alkoholhydraten berechnete, erhielt er gute Uebereinstimmung mit den experimentellen Werten. Bei Methylalkohol sind die Hydratmoleküle selbst noch assoziiert.

Von vornherein läßt sich aus dem oben dargelegtem Grunde Näheres über das Vorzeichen der Abweichung nicht angeben. Hingegen werden wir über die Lage der maximalsten Abweichung sagen können, daß diese bei einer solchen Konzentration liegen wird, bei der das Maximum der Aenderung der Molekülzahl im Gemenge liegt, d. i. bei der Zusammensetzung der betreffenden Verbindung. Solche Maxima der Ausdehnungskoeffizienten beobachtete man beispielsweise bei der äquimolaren Mischung von Wasser und Schwefelsäure, von Anilin und Phenol, wo diesen Zusammensetzungen bekanntlich Verbindungen beider Komponenten entsprechen. Natürlich müssen wir uns hüten, dies zu verallgemeinern, denn die Lage des Maximums des Aus-

[1]) Journ. Chem. Soc. Lond. **103**, 1461—1472.

dehnungskoeffizienten wird nur in dem einfachen Fall mit der Konzentration der Verbindung zusammenfallen müssen, wenn diese direkt ohne Zwischenstufen in die Komponenten zerfällt bzw. sich aus diesen bildet.

In anderen Fällen aber, besonders wenn gleichzeitig die Komponenten assoziiert sind, ist der Verlauf derartiger Kurven wieder durch Kompensationen zweier inverser Einflüsse bedingt und es kann die maximale Abweichung Verschiebungen erleiden. So entspricht im System H_2O - H_2SO_4, das ich in Ermangelung eines anderen erwähne, nur dem Hydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ein maximaler Ausdehnungskoeffizient, während für die wasserreichen Hydrate, die sicher in der Lösung vorhanden sind, Anzeichen aus dem Verhalten der Ausdehnungskoeffizienten nicht zu ersehen sind.

Zusammenfassend

dürfen wir also über die Volumverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische sagen:

Im allgemeinen zeigen auch normale Komponenten bei normalem Verhalten in den Mischungen eine meßbare Volumänderung, die positiv oder negativ sein kann und nur in ganz besonderen Fällen Null wird, wenn $a_1 \sqrt{a_2} = b_1 \sqrt{a_2}$ ist, was bei Gleichheit der kritischen Drucke der Komponenten annähernd erfüllt sein wird. Derartige Systeme sind also mit den Bironschen isofluiden Flüssigkeiten identisch. Eine von der aus den van der Waalsschen Konstanten berechenbaren Volumänderung erhebliche Abweichung der Volumänderung dürfen wir auf Bildung oder Zerfall von Komplexen in den Mischungen zurückführen, ohne daß wir einer der beiden inversen Arten von Aenderung der Molekülzahl im Gemische ein bestimmtes Vorzeichen der Volumänderung von vornherein zuteilen können. Haben wir jedoch auf Grund anderer Methoden Anhaltspunkte für die eine oder andere Art chemischer Reaktion, dann kann die Messung der Volumänderung in solchen Fällen mit Erfolg zur Bestimmung der wahren Molbrüche herangezogen werden, wie dies im besonderen Dolezalek und Schulze gezeigt haben, wenn die im Falle normalen Verhaltens der beiden Komponenten eintretende Volumänderung klein genug ist, um gegen die der Bildung der Verbindung entsprechende Volumänderung vernachlässigt werden zu können. Ein qualitatives Mittel zum Nachweis von Verbindungen in binären Flüssigkeitsgemischen liegt in der Messung des Ausdehnungskoeffizienten, wenn die Bildungswärme der Verbindung genügend groß ist.

Beim Vergleich mit der Mischungswärme und dem Verlauf der Dampfdruckkurven sehen wir aus der Tabelle 21, daß Volumänderung und Mischungswärme meist das gleiche Vorzeichen haben, was aber nicht immer erfüllt sein muß. Hingegen entsprechen negative Mischungswärmen stets konvexem Verlauf der Dampfdruckkurven, positive Mischungswärmen positivem Verlauf der Dampfdruckkurven.

Im ersteren Falle handelt es sich also fast immer um Gemische, in denen die Komponenten Verbindungen bilden, im zweiten — abgesehen von den Fällen normalen Verhaltens normaler Komponenten — um Zerfall assoziierter Moleküle. Sind die positiven oder negativen Mischungswärmen nur klein, so kann es vorkommen, wie im besonderen die Systeme: Hexan-Oktan, Toluol-Aethylbenzol, Benzol-Aethylenchlorid es zeigen, daß die Totaldruckkurven auf diese Abweichung nur wenig ansprechen und praktisch geraden Verlauf zeigen in Uebereinstimmung mit dem oben Gesagten, daß der Beeinflussungsfaktor α genügend große Werte annehmen muß, damit die durch ihn bedingte Abweichung der Totaldruckkurve vom additiven Verlauf außerhalb der Fehlergrenze der experimentellen Messung fällt. Wir sehen also, daß auf kleine Abweichungen vom normalen Verhalten die Mischungswärme erheblich schärfer anspricht als die Dampfdruckkurven. Auch bei kleinen Abweichungen vom normalen Verhalten zeigen letztere noch praktisch additiven Verlauf.

Mit den Volumverhältnissen der Flüssigkeit steht das Brechungsvermögen in einem inneren Zusammenhang, weshalb das nächste Kapitel der Besprechung dieser Eigenschaft bei binären Flüssigkeitsgemischen gewidmet sei.

VIII. Das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische.

1. Das Brechungsvermögen einer Flüssigkeit.

Der Brechungsindex n ist bekanntlich gegeben durch das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten v_1 und v_2 in zwei verschiedenen Medien:

$$n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin i}{\sin r} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wo i den Einfallswinkel (Winkel mit der Normalen auf die Grenzfläche in dem Medium, worauf v_1 sich bezieht) und r den Brechungswinkel bedeutet. Im Vakuum erreicht die Lichtgeschwindigkeit ihren

Maximalwert. Falls sich also v_1 auf das Vakuum bezieht, wird n immer größer sein als 1. In der Regel bezieht man den Brechungsindex auf Luft, was eine relativ kleine Verminderung von n bedeutet, weil auch der Brechungsindex der Luft einen nur kleinen Wert hat. Es hängt eben die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in anderen Medien von vornherein mit der größeren oder geringeren Raumerfüllung zusammen. Wir werden daher von vornherein in bezug auf das Brechungsvermögen von Flüssigkeiten mit ganz ähnlichen Gesetzmäßigkeiten zu rechnen haben, wie bei den Volumverhältnissen der Flüssigkeiten. Eine weitere Komplikation entsteht aber hier insofern, als, während wir es beim Volumen mit einer bestimmten Größe zu tun haben, die nur vom Körperzustand abhängt, beim Brechungsvermögen die Natur des Lichtes eine Rolle spielt, indem die Lichtgeschwindigkeit von der Farbe des Lichtes, also von dessen Wellenlänge abhängt. Nur im Vakuum besteht in dieser Hinsicht kein Unterschied. Je nach der Farbe des Lichtes bewirkt die teilweise Raumerfüllung eine verschiedene Abnahme seiner Geschwindigkeit. Dieser verschiedene Einfluß veranlaßt die Erscheinung der Dispersion, d. i. verschiedener Brechung des Lichtes je nach seiner Farbe (Wellenlänge), also die Bildung eines Spektrums.

Man unterscheidet eine normale und eine anomale Dispersion: Während für erstere der Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge durch die Cauchysche Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda} + \frac{C}{\lambda^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

ausdrückbar ist, gilt diese Formel nicht für anomale Dispersion. Die Formeln, die dieser letzteren Rechnung, wie z. B. die Ketteler-Helmholtzsche Formel, tragen, schließen sich der Beobachtung jedoch nicht mit derselben Schärfe an. Um dieser Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen, pflegt man sich meist auf Licht einer bestimmten Wellenlänge zu beziehen, entweder auf das gelbe Licht der Natriumlinie oder auf das rote Licht der Wasserstofflinie, was wir durch Zufügen eines bestimmten Index, also n_D oder n_α andeuten. Für einzelne Stoffe hat sich weniger die Temperatur oder der Aggregatzustand als bestimmend für das Brechungsvermögen herausgestellt als die diesen Zustandsänderungen gleichzeitig Rechnung tragende Dichte d, so daß es also naheliegend war, eine Funktion zwischen beiden Größen aufzufinden, die das Brechungsvermögen für ein und denselben Stoff bei verschiedenen Temperaturen und in ver-

schiedenen Aggregatzuständen wiedergibt. Der erste diesbezügliche Ausdruck

$$\frac{n-1}{d} = \text{konst.} = R_I \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

stammt von Dale und Gladstone[1]), der, wie wir noch im folgenden sehen werden, im besonderen die Brechungsverhältnisse von Gemischen gut darstellt, und Wüllner[2]) vergleicht in treffender Weise dieses Gesetz mit dem Mariotteschen Gesetz als einem Grenzgesetze, dem sich das Verhalten der verschiedenen Substanzen mehr oder weniger anschließt.

Später hat Berthelot[3]) die Formel:

$$\frac{n^2-1}{d} = \text{konst.} = R_{II} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

vorgeschlagen. Beide Formeln stellen aber rein empirische Beziehungen dar, die vornehmlich die Ausdrücke geben sollen, die, an Stelle des Brechungsindex in die Mischungsregel eingesetzt, das Brechungsvermögen von Gemischen darstellen. Die Voraussetzung, daß für die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in materiellen Medien die Raumerfüllung den wesentlichsten Einfluß hat, ist von Lorentz[4]) rechnerisch verfolgt worden. Unter der Annahme kugelförmiger Moleküle, in deren Zwischenräumen sich das Licht mit der Geschwindigkeit wie im Vakuum bewegt, gilt für die Beziehung zwischen dem Brechungsvermögen unendlich langer Wellen und der Dichte der Ausdruck:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d} = \text{konst.} = R_{III} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

H. A. Lorentz hat aus den Messungen von Wüllner[5]) die Brechungsexponenten für unendliche Wellen nach der Cauchyschen Formel 2, also $n = A$ abgeleitet und die drei bisher genannten Formeln (3—5) für R_I, R_{II} und R_{III} für unendlich lange Wellen, sowohl an reinen Substanzen als an Flüssigkeitsgemischen geprüft, indem er je eine der genannten Formeln additiv ansetzte. Er fand, daß die Abweichungen am größten sind bei der Formel für R_{II}. Je nach der Natur der betreffenden Flüssigkeit liefert bald die Gleichung für R_{III}, bald die empirische Formel für R_I die größere Genauigkeit.

[1]) Phil. Trans. 1858, p. 887.
[2]) Pogg. Ann. **133**, 1.
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. **48**, 342.
[4]) Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. **9**, 641.
[5]) Pogg. Ann. **113**, 1.

Wie Lorenz[1]) zeigte, läßt sich die streng nur für unendlich große Wellenlängen geltende Formel für R_{III} auch auf sichtbare Wellenlängen ausdehnen und diese schließt sich auch hier den Beobachtungen über den Einfluß von Temperatur und Aggregatzustand gut an. So ist für die Brechungsindizes, bezogen auf die Natriumlinie:

	$\frac{n_D - 1}{(n_D + 2)\,d}$		
	Flüssigkeit		
bei:	10°	20°	Dampf
Aethyläther . . .	0,30264	0,30287	0,3068
Aethylalkohol . .	0,28042	0,28066	0,2825
Wasser	0,20615	0,20608	0,2068
Chloroform . . .	0,17902	0,17909	0,1796
Aethylazetat . .	0,25466	0,25493	0,2683
Schwefelkohlenstoff	0,28052	0,28086	0,2898

Auch Eykmann[2]) fand ähnliches in bezug auf das Brechungsvermögen n_a, bezogen auf die rote Wasserstofflinie:

	Temp. °	$\frac{n_a^2 - 1}{(n_a^2 + 2)\,d}$
Isosafrol	17	0,2925
$C_{10}H_{10}O_2$	141	0,2962
Diphenyläthylen	22	0,3339
$C_{14}H_{12}$	143,4	0,3382
Chinolin	16,2	0,3187
C_9H_7N	141	0,3225

Jedoch ist die Konstanz dieses Ausdruckes keine ganz strenge, sondern es nimmt, wie aus obigen Daten zu sehen ist und im besonderen H. Landolt[3]) zeigte, der durch Formel III gegebene Ausdruck bei allen Substanzen mit steigender Temperatur zu. Dieser Autor zeigte, daß auch die empirische Formel I für einfache Substanzen bei Wechsel der Temperatur gilt; doch nimmt hier umgekehrt der Ausdruck mit steigender Temperatur ab, und zwar zwischen 20 und 100° in stärkerem Maße, als dies bei Formel III der Fall ist. Zum gleichen Resultat war auch Prytz[4]) gekommen.

---

[1]) Wied. Ann. **11**, 70.
[2]) Rec. des Trav. Chim. Pays-Bas **12**, 163 und **14**, 185.
[3]) Lieb. Ann. **213**, 75; 1882.
[4]) Wied. Ann. **11**, 104.

2. Additive Beziehungen.

Die nahe Beziehung zwischen Brechung und Raumerfüllung läßt auch für das Brechungsvermögen additiven Charakter voraussehen. Insofern liegen hier die Verhältnisse günstiger als beim Volumen, da wir das Volumen bei einer bestimmten übereinstimmenden Temperatur zu vergleichen hatten, während wir bei dem Brechungsvermögen direkt zu einer der obigen Konstanten R greifen können. Sowohl für R_I als R_{III} werden nach oben Gesagtem solche additive Beziehungen zu erwarten sein. Im Hinblick auf die Tatsache, daß R_I einer empirischen, R_{III} einer theoretisch begründeten Beziehung entstammt, hat man sich in der Regel auf die Konstante R_{III} gestützt, die wir also fürderhin schlechtweg mit R, das spezifische Refraktionsvermögen, bezogen auf eine bestimmte Lichtart, der ein entsprechender Index, wie z. B. D oder α Rechnung tragen soll, bezeichnen wollen. Es ergab sich als Hauptresultat, daß die sog. Molekularrefraktion:

$$MR = M \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

von Verbindungen sich aus der Summe der Atomrefraktionen der einzelnen Bestandteile in einiger Annäherung berechnen läßt [1]). Diese Beziehungen sind vor allem bei den Kohlenstoffverbindungen geprüft worden. Die erste Folge der Additivität ist hier z. B., daß die Molekularrefraktionen der Isomeren praktisch gleich sind, und zwar ist dabei der additive Charakter viel schärfer ausgeprägt als bei den Raumverhältnissen.

Stoff:	MR_D
Valeriansäure	26,72
Methylbutyrat	26,79
o-Kresol	32,52
m-Kresol	32,56
p-Kresol	32,76
Fumarsäure	70,89
Maleinsäure	70,29

[1]) Landolt hat übrigens gezeigt, daß sich auch unter Zugrundelegung der Formel $\frac{n-1}{d}$ für das spezifische Brechungsvermögen die Molekularrefraktion von Verbindungen aus den entsprechenden Atomrefraktionen ermitteln läßt, wenn man, wie man es auch bei Anwendung der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ für das spezifische Refraktionsvermögen tun muß, besondere Inkremente für die Bindungsarten, im besondern für C und O, in Rechnung setzt.

In homologen Reihen der verschiedenen Klassen von Substanzen, die sich also in der Zusammensetzung um je eine CH_2-Gruppe unterscheiden, hat die Zunahme der Molekularrefraktionen für jede CH_2-Gruppe den gleichen Wert. So ist in der Reihe

der Paraffine die Zunahme von R_a für CH_2 . . 4,55
der Alkohole die Zunahme von R_a für CH_2 . . 4,60

Legt man z. B. die Atomrefraktionen für $H = 1{,}04$, $O = 2$, $C = 2{,}48$ zugrunde, so läßt sich die Molekularrefraktion der Paraffine mit erheblicher Schärfe berechnen. So ist z. B.:

	MR_a	
	beobachtet	berechnet
Pentan . . .	25,297	25,88
Hexan . . .	29,704	29,44
Oktan . . .	38,952	38,54

Hingegen ist bei Olefinen die Uebereinstimmung eine mindere und wurde z. B. gefunden:

	MR_a		Differenz
	beobachtet	berechnet	
Amylen . . .	24,654	22,775	1,88
Hexylen . . .	29,344	27,330	2,01
Aethylen . . .	38,564	36,440	2,11

Doch zeigt die Differenz ziemlich konstante Werte. Wir müssen also auch hier, ähnlich wie bei den Volumverhältnissen, konstitutiven Einflüssen Rechnung tragen und für bestimmte Bindungsarten bestimmte Inkremente zuschlagen, beispielsweise für die Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome den Wert von rund 2. Für die Atomrefraktion des Sauerstoffs würde, wenn er doppelt gebunden erscheint, wie es bei den Aldehyden oder den organischen Säuren der Fall ist, statt des Wertes von rund 2 der Wert 2,38 bzw. 1,43 in Rechnung zu setzen sein. Es dürfte sich aber, wenigstens bei den beiden letztgenannten Stoffen, nicht nur um rein strukturchemische konstitutionelle Einflüsse handeln, sondern es wird, da die aliphatischen einbasischen Säuren assoziiert sind, die Tatsache, daß hier keine einfachen, sondern komplexe Moleküle vorliegen, eine Abweichung vom additiven Verhalten bedingen. Wir werden noch im folgenden sehen, daß beim Uebergang zu unendlichen Wellenlängen im besonderen bei Alkoholen diese Ursache sehr ins Gewicht zu fallen scheint, was im Falle der Alkohole bei endlichen Wellenlängen nicht wesentlich hervortritt, da hier in

der analogen Reihe der Unterschied für die CH_2-Gruppe praktisch der gleiche ist, wie in der Reihe der Paraffine. Immerhin dürfen wir aus dem für reine Flüssigkeiten Gesagten beim Uebergang auf Flüssigkeitsgemische den Schluß ziehen: Bei normalem Verhalten normaler Komponenten wird sich das molekulare bzw. spezifische Brechungsvermögen von Mischungen aus dem der Komponenten mit einiger Annäherung berechnen lassen, wenn wir für das spezifische Brechungsvermögen der reinen Komponenten die Werte R_{III} oder auch R_I in die Mischungsregel (cf. S. 10, Gleichung 4 u. 5) einsetzen. Anderseits ist es aber auch möglich, daß trotzdem kleine Abweichungen vom additiven Verhalten auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten eintreten können infolge der Beeinflussung der Komponenten im Sinne der van der Waalsschen Theorie. Dies würde durchaus nicht gegen die Theorie verstoßen, die ja die Voraussetzung kugelförmiger Moleküle macht, was aber nicht unbedingt zutreffen muß. Unter dieser Annahme könnten wir uns aber auch vorstellen, daß der Beeinflussungsfaktor, der sich in einer gegenseitigen Anziehung äußert, eine Deformation der kugelförmigen Gestalt bewirkt.

Treten aber in flüssigen Gemischen chemische Reaktionen zwischen zwei Komponenten ein, also Bildung oder Zerfall von Komplexen, so ist eine erhebliche Abweichung vom additiven Verhalten aus zwei Gründen möglich:

1. einmal rein infolge der Aenderung der Molekülzahl durch die Aggregation oder Dissoziation der Moleküle der Komponenten oder
2. infolge der Tatsache, daß durch die erhöhte oder verminderte Valenzbetätigung der Komponenten neue Inkremente für das Bindungsverhältnis der Komponenten ins Spiel treten, die in ihrer Unbekanntheit unberücksichtigt bleiben und daher Abweichungen vom additiven Verhalten bedingen.

Die Tatsache, daß z. B. eine Verbindung eine erheblich andere Refraktion haben kann, als der Summe der Refraktionen der Komponenten entspricht, hat bereits Dulong beobachtet. Er fand, daß die Brechung der Mischungen von Gasen, wenn dieselben chemische Verbindungen eingehen, sehr oft kleiner wird; doch fand er auch in einzelnen Fällen eine Vergrößerung, z. B. bei Phosphorgas, Ammoniakgas usw. Nach L. Lorenz berechnet sich z. B. die Refraktionskonstante für ein Gemisch von 1 g Sauerstoff und 8 g Wasserstoff zu:

$$\frac{1}{9}\ 1{,}0325 + \frac{8}{9}\ 0{,}12666 = 0{,}2273,$$

während sich für Wasser der Wert 0,2068 ergibt.

Anderseits scheint es aber durchaus nicht unbedingt notwendig, daß in solchen Fällen Abweichungen des Brechungsvermögens vom additiven Verlauf bei binären Flüssigkeitsgemischen einschließlich flüssiger Lösungen fester Stoffe unbedingt eintreten bzw. ins Gebiet des Meßbaren fallen.

3. Das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische.

Die Frage, ob die Gladstone-Dalesche Formel R_I oder die Lorentz-Lorenzsche Formel R_{III} das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische additiv besser darzustellen vermag, untersuchte H. Landolt[1]) und fand, daß bei Anwendung der Lorentz-Lorenzschen Formel sowohl positive als negative Abweichungen eintreten. Ein Gleiches ist der Fall bei der Anwendung der Gladstone-Daleschen Formel; doch sind bei dieser die Abweichungen erheblich kleiner, obwohl von Landolt hauptsächlich Systeme mit Aethylalkohol, also zumeist mit einer assoziierten Komponente, untersucht wurden, weshalb Landolt behufs Verwendung der Messung der Brechungsexponenten zu analytischen Zwecken die Anwendung der letztgenannten empirischen Formel empfohlen hat. Auch v. Berghoff[2]) fand, daß für Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff die Formel $\frac{n-1}{d}$ konstant ist, während die Werte $\frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{1}{d}$ stetig abnehmen. Später ist noch vorgesehen worden, den Ausdruck $R = \frac{n^2-1}{n^2+c}\ \frac{1}{d}$ für das spezifische Refraktionsvermögen additiv anzusetzen.

Es hat sich also, wie nach dem vorher Gesagten zu ersehen ist, herausgestellt, daß das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische sich am besten durch Einsetzen der empirischen Formel für R_I, die spezifische Refraktion, in die Mischungsregel darstellen läßt. Die Abweichungen von dieser Regel, die auch als Biot-Aragosche Formel bezeichnet wird:

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}(1-g) + \frac{n_2-1}{d_2}\cdot g \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

[1]) Lieb. Ann. **213**, 75; 1882.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 422.

haben die verschiedensten Forscher[1]) durch mehr oder minder glücklich gewählte Definitionen der Volumänderung und Berücksichtigung des Einflusses auf das Brechungsvermögen zu eliminieren versucht, bis es Pulfrich[2]) gelang, eine empirische Formel aufzustellen, die der beim Mischungsvorgang eintretenden Volumänderung Rechnung tragen soll. Die von Pulfrich gegebene Formel lautet bei Darstellung des Mischungsverhältnisses in Gewichtsbrüchen:

$$\frac{n-1}{d}\,\frac{1-\alpha c}{1-c} = \frac{n_1-1}{d_1}(1-g) + \frac{n_2-1}{d_2}\cdot g \quad . \quad (8)$$

worin α eine Konstante und c die Volumänderung bedeutet, die bei Mischung der Komponenten eintritt. Dieselbe ist, wenn d die wirkliche Dichte der Mischung und d_0 die nach der Mischungsregel berechnete Dichte bedeuten, gegeben durch:

$$c = \frac{d - d_0}{d}.$$

Zwischen dem Brechungsvermögen $n-1$ und dem nach der einfachen Mischungsregel berechneten $(n-1)_0$ und den Dichten d und d_0 besteht die Beziehung:

$$\frac{(n-1)-(n-1)_0}{(n-1)} = \alpha\,\frac{d-d_0}{d_0} = \alpha c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Die Konstante α wird bei Substanzen mit schwacher Dispersion von einem Farbenwechsel wenig berührt. Stark dispersierende Substanzen zeigen eine stetige Zu- oder Abnahme der Konstante vom roten zum blauen Ende des Spektrums. Heß fand, daß mit abnehmender Wellenlänge α sich immer mehr von 1 entfernt, was die Unzulänglichkeit der einfachen Mischungsformel deutlich dokumentiert. Nur in zwei Fällen fällt die Pulfrichsche Formel mit der Mischungsregel zusammen, wenn nämlich $\alpha = 1$ und $c = 0$ sind. Pulfrich betont: „In Wirklichkeit dürfte das nur sehr selten vorkommen, da c immer endliche Beträge hat, und α nie mit Eins zusammenfällt." Die Pulfrichsche Formel stellt also nur eine empirische Interpolationsformel dar, die gestattet, die Abweichungen des Brechungsvermögens vom additiven Verhalten durch bloß eine Konstante darzustellen. Aus dem Werte von α dürfen daher von vornherein in bezug

[1]) Grailich, Wien. Ber. 25; 1857. A. und E. Weiß, Wien. Ber. 33; 1889. Schrauf, Pogg. Ann. **116**, 143, 149 und **127**, 344. Wüllner, Pogg. Ann. **133**, 1. v. Reiß, Wied. Ann. **10**; 1880. Lüdeking, Wied. Ann. **27**.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 561; 1889.

auf die chemische Deutung der Abweichung von der einfachen Mischungsregel keine anderen Schlüsse gezogen werden als diejenigen, die wir aus der symbat gehenden Volumkontraktion c ziehen dürfen, wie in Kap. VII, 3 auseinandergesetzt.

In Auffassung der Pulfrichschen Formel als einer Interpolationsformel ist zu erwarten, daß sie auch bei geeigneter Wahl der Konstanten nicht nur zu Recht besteht, wenn das spezifische Brechungsvermögen durch den Gladstone-Daleschen Ausdruck I dargestellt wird, sondern für jede der oben geschriebenen Ausdrucksweisen des spezifischen Refraktionsvermögens. Diesen Nachweis geführt zu haben ist das Verdienst von Heß[1]), der in seiner Arbeit über den Zusammenhang zwischen Volumkontraktion und Abnahme des Refraktionsvermögens die Pulfrichsche Vorstellung weiter ausführte und die Formel ableitete:

$$\frac{R - R_0}{R} = q \cdot c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

in der R und R_0 das experimentell bestimmte Brechungsvermögen der Mischung bzw. das nach der Mischungsregel berechnete bedeuten, ausgedrückt nach je einer der obigen drei Formeln 3, 4 und 5 für R_I, R_{II} oder R_{III}. Es bedeutet in Formel 10 wie oben c die Volumkontraktion und q die für jede Ausdrucksweise von R verschiedene Konstante α, β und γ (α ist identisch mit der Pulfrichschen Konstanten). Die Konstanz der Werte von α, β und γ geht bereits aus den Versuchen von Heß im allgemeinen hervor. Späterhin haben noch A. Doroszewsky und Z. Dworzantschyk[2]) speziell beim System Aethylalkohol-Wasser an den Versuchen von Heß gezeigt, daß dies in der Tat vollkommen zutrifft. Doch müssen wir uns hüten, diese Konstanten als wirklich wahre Konstanten anzusprechen, sondern dürfen es nur mit Bezug auf praktisch genügende Konstanz zur Darstellung unserer Meßergebnisse. Aus dem Charakter dieser Formel als Interpolationsformel geht dies schon hervor, und bereits Schütt[3]) hatte gezeigt, daß die Pulfrichsche Konstante — er bezeichnet sie mit a — nicht konstant, sondern ihrerseits eine Konzentrationsfunktion ist, und zwar

$$a = \alpha + \beta p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

wo α und β Konstanten und p den Prozentgehalt bedeuten.

[1]) Ann. d. Phys. (4) **27**, 589; 1908.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 43; 1910.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 349; 1892.

4. Chemische Deutung der Abweichungen des Brechungsvermögens binärer Flüssigkeitsgemische vom additiven Verhalten.

Zur chemischen Deutung der Abweichungen des spezifischen Brechungsvermögens nach irgendeiner der obigen Formeln vom additiven Verhalten müssen wir uns vor Augen halten, daß auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten durchaus keine strenge Additivität zu erwarten sein wird, wenngleich in solchen Fällen die Abweichungen perzentuell nur gering sein werden, so daß es erlaubt scheint, größere Abweichungen auf Rechnung chemischer Reaktionen der Komponenten in den binären Flüssigkeitsgemischen zu setzen, besonders dann, wenn wir aus anderen und exakten Gründen auf solche schließen dürfen. Anderseits ist es aber bei Eintreten solcher durchaus nicht unbedingt nötig, daß wir Abweichungen vom additiven Verhalten beobachten müssen. So hat z. B. Hallwachs[1]) die Formel 7, bezogen auf die Molekularrefraktionen für verdünnte Salzlösungen, geprüft und gefunden, daß der Gang in den Werten der molekularen Brechungsänderung durch den Gang der Molekularvolumina bedingt ist, während die Dissoziation als solche, die im Gang des elektrischen Leitvermögens ihren deutlichen Ausdruck findet, auf das Brechungsvermögen keinen erkennbaren Einfluß ausübt. Ganz in Uebereinstimmung mit diesem Befund an Salzlösungen stehen Beobachtungen von J. v. Kowalski und J. v. Modzelewski[2]) über das Brechungsvermögen der Systeme:

Aethylalkohol-Benzol,
Aethylalkohol-Toluol,
Aethylalkohol-Aether,

in denen eine Komponente assoziiert ist und in den Mischungen sicherlich eine isotherme Dissoziation erleidet. Gleichwohl haben die genannten Verfasser gefunden, daß das Brechungsvermögen dieser Mischung sich nach der Mischungsregel berechnen läßt, sowohl wenn man R_I als R_{III} in die Mischungsformel einsetzt. Ebensowenig wie nach dem Obigen die Assoziation der reinen Alkohole in bezug auf die Molekularrefraktion für Strahlen endlicher Wellenlänge ins Gewicht fällt, indem in der Reihe der Alkohole die Zunahme der Molekularrefraktion für die Gruppe CH_2 fast identisch ist

[1]) Wied. Ann. **50**, 577; 1893 — ibid. **53**, 1; 1894.
[2]) C. r. **133**, 33—35; 1907.

mit der für die Reihe der Paraffine, so scheint die Dissoziation der Polymoleküle der Alkohole in der binären Mischung keine besondere, ihr eigentümliche Abweichung von der einfachen Mischungsregel zu bedingen. Auch im System Glyzerin-Wasser weichen nach Drucker und Moles[1]) die Gladstoneschen Refraktionsindizes nur unerheblich von der Mischungsregel ab, wie übrigens auch die Dichte.

J. C. Hubbard[2]) hat bei einigen Systemen die Abweichung der Totaldruckkurven, der Volumänderung und des spezifischen Refraktionsvermögens — er bezieht sich hier naturgemäß auf Gewichtsprozente — vom additiven Verhalten verglichen. Das Refraktionsvermögen drückt Verfasser durch die Lorenz-Lorentzsche Formel 5 für R_{III} aus. Bezeichnet man das so definierte spezifische Refraktionsvermögen der Mischungen, wie es gemessen wurde, mit R[3]), so ist die Abweichung des Refraktionsvermögens gegeben durch:

$$\Delta R = R - R_c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

wo R_c das nach der einfachen Mischungsregel berechnete spezifische Refraktionsvermögen bedeutet, falls die Volumänderung dv beim Mischungsvorgang klein ist. In den übrigen Fällen berechnet Verfasser auf Grund der Pulfrichschen Beziehung R_c nach der Formel:

$$R_c = R \frac{1 - \alpha c}{1 - c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Es kamen folgende Systeme zur Untersuchung:

System	$\frac{dp}{35^0}$	$\frac{dv}{35^0}$[4])		25^0	$\frac{\Delta R}{25^0}$
1. Schwefelkohlenstoff-Methylal . .	positiv	positiv	>	positiv	positiv
2. Schwefelkohlenstoff-Azeton . .	positiv	positiv	>	positiv	positiv
3. Chloroform-Azeton	negativ	negativ	>	negativ	positiv
	50^0	50^0		25^0	
4. Essigsäure-Benzol	positiv	positiv	>	positiv	negativ
5. Aethyljodid-Aethylazetat . . .	positiv	positiv	>	positiv	negativ
6. Tetrachlorkohlenstoff-Benzol . .	positiv	positiv	>	positiv	positiv

In folgender Fig. 51 sind die Abweichungen von $\Delta R \cdot 10^5$ graphisch dargestellt. Von diesen Systemen handelt es sich bei den Fällen 1, 2 und 4 um solche, bei denen in den Mischungen Zerfall

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 430; 1911.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 207.

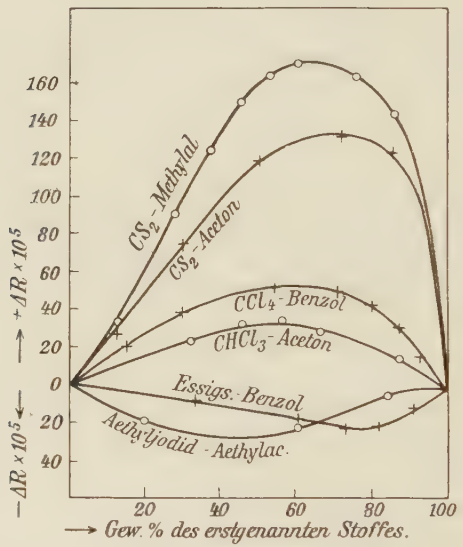
[3]) Die Werte von R beziehen sich auf D-Licht; auf gleiches Licht ist die Konstante α bezogen.

[4]) Positiv bedeutet Dilatation.

einer stärker assoziierten Komponente (Schwefelkohlenstoff, Essigsäure) in der Mischung zu erwarten ist, was sich übrigens in Dilatation beim Mischungsvorgang und der stark positiven Abweichung der Dampfdruckkurve vom normalen Verhalten bemerkbar macht. Man hat es also mit drei Systemen zu tun, die in qualitativer Beziehung einem gleichen Typus angehören. Gleichwohl ist in den ersten zwei Fällen ΔR positiv, im dritten dR negativ. Es hat bei den ersten Fällen die Abweichung von dR also das gleiche Vorzeichen wie beim System

Azeton-Chloroform,

Fig. 51.



wo über die Existenz einer Verbindung kein Zweifel ist. In den Systemen

Azetaldehyd-Wasser

und Azeton-Wasser

fand J. F. Homfray[1]) negative Abweichung der Molekularrefraktion von der Mischungsregel. Im ersten Fall liegt bei 55 % Aldehyd ein Minimum der Molekularrefraktion vor, und Verfasser kommt zum Schluß, daß ca. 53 % des vorhandenen Aldehyds eine Verbindung vom Typus des Aldehydhydrols eingegangen ist. Auf eine Anlagerung schließt Verfasser auch aus den gleichsinnigen Abweichungen beim zweitgenannten System. Für dieses System hat übrigens

[1]) Trans. Chem. Soc. **87**, 1430; 1905.

van Aubel[1]) aus der Dichte und Dielektrizitätskonstante der reinen Komponenten, die er der Arbeit von Drude[2]) entnommen hat, die Refraktionsindizes für eine Mischung unter Annahme der Gültigkeit der einfachen Mischungsregel berechnet und gefunden, daß die experimentell bestimmten Brechungsindizes wesentliche Abweichungen (bis zu vier Einheiten der vierten Dezimale) aufweisen, was auch dieser Autor durch Annahme einer Verbindung beider Komponenten erklärt. Gleichfalls beobachtete Verfasser im System Anilin-Aethylalkohol Abweichungen bis zu acht Einheiten der vierten Dezimale. Im System Wasser-Azeton ist die Dampfdruckkurve jedoch positiv, was also keinesfalls auf Bildung einer Verbindung hindeutet.

In den Systemen

Ameisensäure-Wasser

und Aethylzyanid-Aethylalkohol

gehorcht nach J. Homfray (loc. cit.) die Molekularrefraktion der einfachen Mischungsregel. Es liegen also keine Anzeichen einer Verbindung auf Grund des Brechungsvermögens vor, während im System Ameisensäure-Wasser der negative Verlauf der Dampfdruckkurve[3]) die Existenz einer solchen in den Flüssigkeitsgemischen wahrscheinlich macht[4]), und im System Aethylzyanid-Aethylalkohol nach Gautier eine Verbindung $C_2H_5CN \cdot 3C_2H_5OH$ existieren soll.

Stolle[5]) kommt auf Grund des Studiums der Brechungsindizes verschiedener Zuckerlösungen (Lävulose, Dextrose, Galaktose) zum Schluß, daß jedes Molekül eines kristallwasserfreien Zuckers ein Molekül Wasser aufnimmt. Der Schluß aus dem Maximum des Brechungsindex von Wasser-Aethylalkoholgemischen bei einer Zusammensetzung von $3C_2H_5OH \cdot 2H_2O$ nach Doroszewsky und Dworzantschik[6]) auf tatsächliche Existenz dieser Kombination in der Lösung scheint aus den in Kap. IV, 5 auseinandergesetzten Gründen nur problematischer Natur[7]), während ein qualitativer Schluß auf die Existenz

[1]) C. r. **134**, 935; 1902.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 304; 1897.

[3]) H. Buignet, C. r. **59**, 643; 1864. E. Duclaux, Ann. Chim. Phys. (5) **7**, 264; 1874. Gerber, Diss. Jena 1892. Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34 1881 und Berl. Ber. **17**, 1531; 1884.

[4]) Während aus dem Schmelzdiagramm die Existenz eines Hydrates im festen Zustand sich nicht erweisen läßt, gibt Colles (Trans. Chem. Soc. **89**, 1250) sogar an, daß er eine Verbindung $HCOOH \cdot H_2O$ erhalten hat.

[5]) Zeitschr. d. Ver. d. Zuckerind. 335, 469; 1901.

[6]) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 405—425 und 908—931; 1908.

[7]) Heydweiller, Ann. d. Phys. 1909.

einer Verbindung angängig erscheint. Wir kommen also auch auf Grund der experimentellen Untersuchung zu dem oben angedeuteten Ergebnis, daß in binären Flüssigkeitsgemischen sowohl bei Dissoziation einer assoziierten Komponente als bei Bildung einer Verbindung das Refraktionsvermögen mit gleicher Annäherung additiv sein kann, wie bei normalem Verhalten normaler Komponenten. Anderseits können in allen drei Fällen größere oder geringere Abweichungen vom additiven Verhalten eintreten.

In dem Sinne, daß also die Abweichungen des Refraktionsvermögens von vornherein zu stöchiometrischen Schlüssen nicht zu verwenden sind, äußert sich auch J. Zoppelari[1]), der das Refraktionsvermögen an Systemen von Nichtelektrolyten, und zwar den Systemen

Naphthalin mit Benzol und Azeton,
Thymol mit Benzol, Azeton und Methylalkohol
sowie Kampfer „ „ „ „ „

untersuchte und in allen Fällen die Molekularrefraktion nach der n- und n^2-Formel berechnet hat. Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, daß die Aenderungen der Molekularrefraktion bei wechselndem Lösungsmittel und wechselnder Konzentration unerheblich sind. Die größte Abweichung beobachtete man im System Naphthalin-Benzol: 1,44 % nach der n-Formel und 0,65 % nach der n^2-Formel. In diesen Fällen können, wie Verfasser ausführt, die Schwankungen weder durch Dissoziation noch durch Polymerisation erklärt werden. Erstere ist ausgeschlossen, letztere müßte die Molekularrefraktion erhöhen, während diese oft mit steigender Konzentration abnimmt. Verfasser betont, daß die Ursachen der Abweichungen in ungenügender Genauigkeit der Formel und der Mischungsregel liegen können und die Ergebnisse der Messungen in stöchiometrischer Beziehung keine Bedeutung haben, da die Aenderungen zu kleine Werte aufweisen. Wenn aber einmal ganz erhebliche Abweichungen von der Mischungsregel eintreten, so wird man dies mit einiger Sicherheit chemischen Reaktionen in den binären Flüssigkeitsgemischen zuschreiben können, aber beim Fehlen solcher Abweichungen nicht den umgekehrten Schluß auf die Nichtexistenz von Verbindungen ziehen dürfen, denn die notwendige Ursache einer Abweichung im Falle der Bildung einer Verbindung wird, abgesehen von dem Umstande, daß die durch Valenzbetätigung bedingte Aenderung der Bindungsverhält-

[1]) Gazz. Chim. Ital. **35**, I. 315—368; 1905.

nisse ein gewisses Inkrement für die Molekularrefraktion bedingt, eine Volumänderung bei der Bildung der Verbindung sein, die groß genug ist, um genügend große Abweichungen des Brechungsvermögens hervorzurufen, was natürlich bei tatsächlich eintretender Bildung von Verbindungen nicht immer erfüllt sein muß und Abweichungen nach beiden Richtungen bedingen kann. In der Regel sind die Volumänderungen den Abweichungen des Brechungsvermögens zwar symbath, doch finden wir Ausnahmen in den oben mitgeteilten Daten von Hubbard.

Den Einfluß der Volumänderungen auf das Brechungsvermögen zu eliminieren, ist wie wir gesehen haben, das Bestreben der Pulfrichschen Formel. Wie nun F. Schwers[1]) betont, gestattet die Pulfrichsche Formel, weil sie, wie alle bisher erwähnten Formeln, die Dichte in Betracht zieht, nicht, einen absoluten Vergleich zwischen der Volumänderung und der Aenderung des Brechungsvermögens zu ziehen. Er vergleicht daher die Volumkontraktion C_v mit der sog. Brechungskontraktion C_n, definiert durch:

$$C_n = \frac{n - n_v}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

wo n den direkt beobachteten und n_v den nach der Formel

$$\frac{1}{\frac{1-g}{n_1} + \frac{g}{n_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

berechneten Wert des Brechungsvermögens bedeuten. Es ist nun interessant, daß J. Schwers fand, daß die beim Mischen zweier Flüssigkeiten verursachte Volumänderung zu der gleichzeitig eintretenden Brechungsänderung in einem von der Konzentration, der Wellenlänge und einigermaßen von der Temperatur unabhängigen konstanten Verhältnis steht. Diese mit A bezeichnete Refraktionskonstante ist für jedes binäre Gemisch verschieden. Verfasser meint, daß die bisher allgemein unbekannte Größe A von allgemeinen Gesetzen abhängt, deren genaue Kenntnis wir noch entbehren, in der aber das Molekularvolumen und die Molekularstruktur eine Hauptrolle einnehmen.

In bezug auf diese Frage hat übrigens bereits Ph. A. Guye[2]) darauf verwiesen, daß das Molekularbrechungsvermögen R nicht dem

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 357; 1911.

[2]) Arch. de Phys. et Nat. (3) **32**, 197—203; 1894.

gesamten Volumen einer Flüssigkeit, sondern dem wahren Volumen b der sphärisch gedachten Moleküle proportional ist:

$$b = F(M \cdot R).$$

Schwers betont, daß vor allem die Tatsache, daß A bei allen Konzentrationen konstant bleibt, nicht mit der Hydrattheorie vereinbar ist, also mit der Annahme, daß sich bestimmte Verbindungen für

Fig. 52.

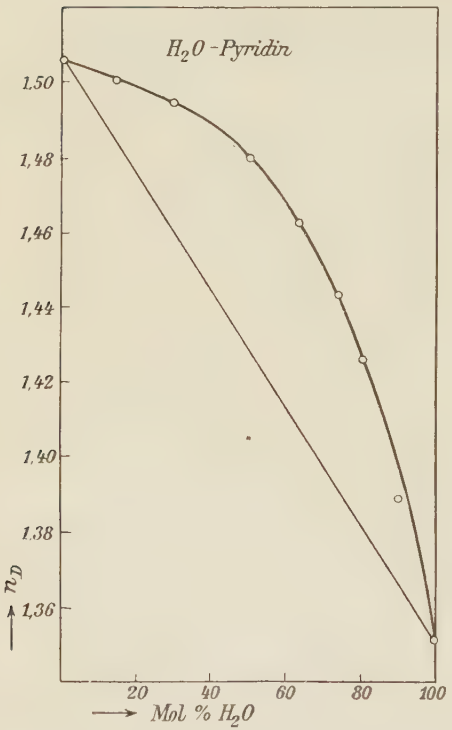
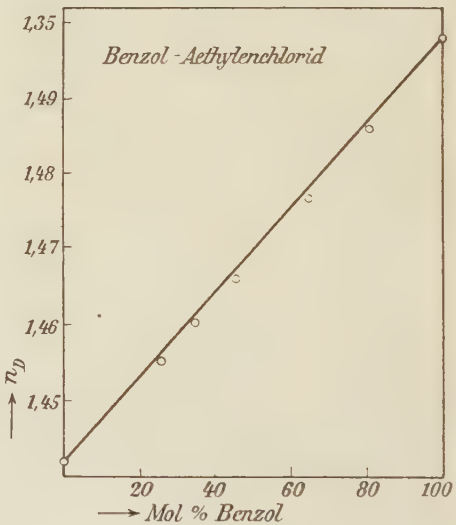


Fig. 53.



gewisse Verhältnisse der gemischten Substanzen in der Lösung bilden sollten. Hingegen erscheint mir unzweifelhaft mit den Resultaten des Verfassers die Annahme von Verbindungen bestimmter konstanter Zusammensetzung in besonderen Fällen vereinbar. So zeigt sich z. B. im System Wasser-Pyridin, daß der Wert von A zwischen 2,9 für pyridinreiche und 2,2 für pyridinarme Gemische schwankt und auch mit der Temperatur stark abnimmt. In diesem System sind Anzeichen für die Existenz einer Verbindung vorhanden. Aus Destillationsver-

suchen hatten Goldschmied und Kohnstamm[1]) geschlossen, daß die Verbindung konstant bei 92—95° siedet, im Dampfzustande bis zu 96% in ihre Komponenten zerfällt und die Zusammensetzung $C_6H_5N \cdot 3H_2O$ hat. Für die Bildung eines Hydrates spricht übrigens auch die von Drude[2]) beobachtete starke Absorption der elektrischen Schwingungen. In diesem Falle zeigt auch, wie Zawidzki ausführt,

Fig. 55.

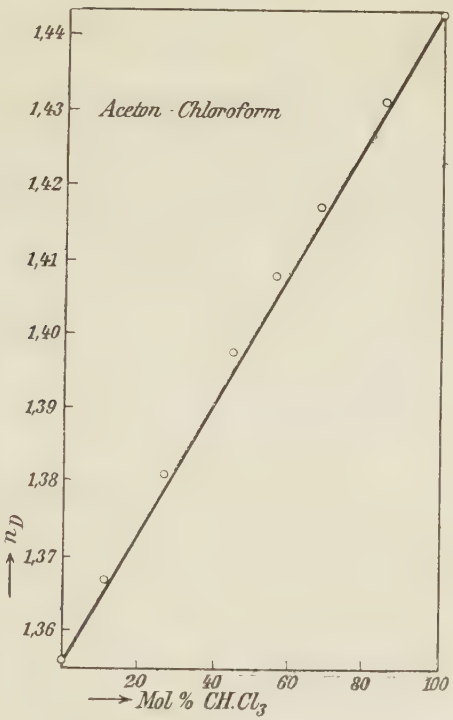
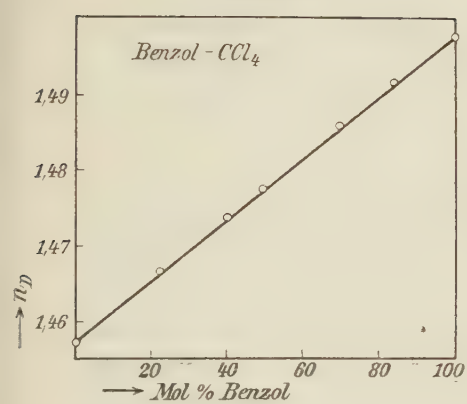


Fig. 54.



der Brechungsexponent n selbst eine besonders erhebliche Abweichung von der Mischungsregel (cf. Fig. 52), die bei normalem Verhalten normaler Komponenten etwa im System Benzol-Aethylenchlorid (cf. Fig. 53) sowie in dem vom normalen Verhalten nur wenig verschiedenen System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff (cf. Fig. 54) im Verhältnis gering erscheint.

---

[1]) Ber. d. deutsch. Ges. **16**, 2976; 1893.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 266; 1897.

Zawidzki[1]) berechnet geradezu die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$3H_2O + C_6H_5N \rightleftarrows C_6H_5N \cdot 3H_2O,$$

indem er die gebildete Menge der fraglichen Verbindung einfach den Abweichungen der beobachteten Brechungskoeffizienten von den nach der Mischungsregel berechneten proportional setzt. In der Gleichung:

$$\frac{y}{(x-y)(1-x-y)} = K$$

setzte Zawidzki die Konzentration der Verbindung $y = \alpha \Delta n$, woraus sich α zu 1,343 i. M. und K zu 1,6 i. M. ergab.

In einem solchen Fall ist der Fehler, daß der Brechungskoeffizient direkt additiv angenommen und die ganze Abweichung auf Kosten der Verbindung gesetzt wird, nur klein und zulässig[2]), weil, wie Fig. 52 zeigt, hier die Abweichungen von n erheblich größer sind, als es bei normalem Verhalten normaler Komponenten (cf. Fig. 53) im System Benzol-Aethylenchlorid, wo sie nur klein sind, der Fall ist. Von gleich kleiner Größenordnung sind aber auch anderseits beispielsweise, wie Fig. 55 es zeigt, die Abweichungen von n im System Chloroform-Azeton, wo die Existenz einer Verbindung ganz sicher ist, so daß also mit Bildung einer Verbindung nicht immer eine erhebliche Abweichung von n verbunden sein muß.

Zusammenfassend

dürfen wir also sagen, daß das Studium der Brechungserscheinungen nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse zur Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische wenig geeignet ist. Der Grund liegt darin, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten weder der Brechungsexponent noch irgend eine andere Funktion desselben ganz strenge eine lineare Funktion der Konzentration ist. Die auch in diesen Fällen beobachteten Abweichungen sind von derselben Größenordnung, wie sie sich auch bei der Bildung von Verbindungen oder dem Zerfall assoziierter Komplexe ergeben, und nur in einzelnen besonderen Fällen können diese Abweichungen erhebliche Werte annehmen.

Nur in solchen Fällen mag es angezeigt sein, quantitative Schlüsse über die Konstitution von binären Flüssigkeitsgemischen aus dem Brechungsvermögen ziehen zu wollen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 195; 1900.

[2]) Cf. van't Hoff, Ansicht der org. Chem. **1**, 34.

IX. Das langwellige Brechungsvermögen.

1. Die Dielektrizitätskonstante bei reinen Flüssigkeiten.

Wie sich das Licht durch den luftleeren Raum am schnellsten bewegt, so ist auch die anziehende resp. abstoßende Wirkung von elektrischen Ladungen am größten (a), falls das Vakuum dieselben trennt, während in einem mit Materie erfüllten Raum die Wirkung nur einen Teil davon beträgt, z. B. $\frac{a}{k}$. Die Größe k in diesem Ausdrucke ist bekanntlich die sog. Dielektrizitätskonstante. Die Verringerung der elektrischen Wirkung erklärt man dahin, daß für Elektrizität die Materie leitend, das Vakuum nicht leitend ist. Unter der speziellen, in Wirklichkeit gewiß nicht strenge zutreffenden Annahme, daß die leitenden Moleküle kugelförmig sind und ihr Abstand groß ist gegenüber ihrem Durchmesser fand Mosotti[1]) und unabhängig von ihm Clausius[2]) eine einfache Beziehung, welche die relative Raumerfüllung g (d. h. das Verhältnis des von den Molekülen des Körpers wirklich eingenommenen Volumens zu dem von dem ganzen Körper eingenommenen Volumen) und die Dielektrizitätskonstante k verknüpft:

$$g = \frac{k-1}{k+2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Dividiert man diesen Ausdruck beiderseits durch die Dichte d, bei der die Dielektrizitätskonstante = k ist, so erhält man:

$$\frac{g}{d} = \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

und es ist klar, daß das Verhältnis $\frac{g}{d}$ für jeden Stoff und damit $\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$ eine Konstante sein muß. Die Konstanz dieses Ausdruckes wurde geprüft bei Aenderung der Dichte:

a) an Gasen und Dämpfen durch Aenderungen des Druckes bei konstanter Temperatur,

b) an Flüssigkeiten bei Dichteänderungen infolge Temperaturänderung,

[1]) Arch. des Sc. Phys. et Nat. **6**, 193; 1847.

[2]) Mech. Wärmetheorie II. Mech. Behandl. d. Elektr. **3**, 94; Braunschw. 1879.

c) beim Uebergang vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand.

Für Gase und Dämpfe, deren Dielektrizitätskonstante sich wenig von 1 unterscheidet, läßt sich also nach Gleichung 2 schreiben:

$$k - 1 = 3d \cdot \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

d. h. für Gase und Dämpfe ist die Größe $k - 1$ der Dichte oder bei konstanter Temperatur dem Druck proportional, ein Gesetz, das von Boltzmann[1]) gefunden und von Klemenčič[2]) bestätigt wurde.

Man kann aus obiger Gleichung 2 unter Kenntnis eines Wertepaares von k und d die Konstante und unter Kenntnis dieser bei anderen Temperaturen d. h. Dichten auch beim Uebergang vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand k mit ganz unerwartet guter Uebereinstimmung mit dem Experiment lediglich durch Berechnung ermitteln, wie folgende Tabelle 24 zeigt.

Tabelle 24.

Stoff	Temp.	d	Konst.	k berechn.	k beob.	Literaturangabe
Benzol flüss.	17,3	0,884	2,866	—	2,336	Palaz, Journ. de Phys. (2) **15**, 370.
„ „	47,3	0,841		2,246	2,243	
„ dampff.	100,0	0,0025		1,0026	1,0027	Lebedew, Wied. Ann. **44**, 308; 1891.
Wasser flüss.	4,0	1,0000	1,0371	81,8	82,3	Rosa, Phil. Mag. (31) 188; 1891.
„ „	25,0	—		—	75,7	
„ „	31,0	—		72,6	73,7	
„ dampff.	170,0	0,0005		1,0014	1,001	Lebedew, Wied. Ann. **44**, 308; 1891.

Der Mosotti-Clausiussche Ausdruck ist aber gleichwohl nicht strenge unabhängig von Druck und Temperatur, wie Röntgen[3]) und späterhin Ratz[4]) gefunden hatten. Abegg[5]) beobachtete übrigens auch, daß die Werte der Dielektrizitätskonstanten, wie nach ihrem Temperaturkoeffizienten zu erwarten war, mit sinkender Temperatur beständig zunehmen, und zwar werden die Werte außerordentlich groß.

[1]) Ber. d. Wien. Akad. (2) **69**, 812; 1874.
[2]) Ber. d. Wien. Akad. (2) **91**, 712; 1885.
[3]) Wied. Ann. **52**, 593.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 94.
[5]) Wied. Ann. **60**, 4.

Die oben erwähnte Beziehung zwischen Elektrizität und Licht, welche in der elektromagnetischen Lichttheorie ihren mathematischen Ausdruck erhielt, führt zu einer einfachen Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex N für unendlich lange Wellen, indem

$$k = N^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

ist. N^2 und damit k lassen sich für Substanzen mit normaler Dispersion nach der Cauchyschen Formel (Formel 2, Kap. VIII, 1) aus dem Brechungsindex für Licht einer bestimmten Wellenlänge durch eine allerdings etwas unsichere Extrapolation auf unendlich lange Wellen berechnen. Auf diesem Wege fanden z. B. Landolt und Jahn[1]) für Benzol bei 18° aus $k = 1{,}4777^2 = 2{,}2221$, während sich nach obigem der Wert von rund 2,24 berechnet. Die Uebereinstimmung ist hier, wie in allen Fällen, wo die Dielektrizitätskonstante klein ist, annehmbar; bei Stoffen mit großer Dielektrizitätskonstante ist jedoch die Maxwellsche Beziehung (4) nicht erfüllt.

Während die höchsten Brechungsindizes der Flüssigkeiten kaum 2 überschreiten (1,73 bei Jodmethylen), steigt die Dielektrizitätskonstante bei Wasser bis 80 an (Brechungsindex für Natriumlicht rund 1,30).

Wenn wir Beziehung 2 mit 4 vereinigen, kommen wir zur Beziehung

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{a} = \frac{g}{d} = R^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

dem Ausdruck für die spezifische Refraktion für unendlich lange Wellen. Multiplizieren wir beiderseits mit dem Molekulargewicht, so erhalten wir

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} = \frac{Mg}{d} = MR \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

den Ausdruck für die Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen, eine Formel, die wir bereits im vorhergehenden Kapitel benutzt haben.

Unter der Annahme, daß die Dielektrika aus kugelförmigen leitenden Partikelchen bestehen, die in ein nicht leitendes Medium eingebettet sind, würde dieser obige Ausdruck den Bruchteil des

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 300.

[2]) H. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 642; 1880 und L. Lorenz, ibid. **11**, 77; 1880 und **20**, 19; 1883.

eigentlichen Molekularvolumens, der wirklich von Materie ausgefüllt ist, $\frac{Mg}{d}$, also das eigentliche Molekularvolumen, darstellen.

Gegen diese Hypothese sind vornehmlich zwei Bedenken zu erheben:

1. Die Annahme der kugelförmigen Gestalt der Moleküle. Die Annahme anderer Formen, z. B. von rotationselipsoidförmiger Gestalt, böte, abgesehen von rechnerischen, allerdings überwindbaren Schwierigkeiten, nur minimale Vorteile.

2. Die Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante der leitenden Partikelchen unendlich groß, die der leitenden Materie, in die sie eingebettet sind, $= 1$ ist, ist auch unbeweisbar und nach neueren Erfahrungen gewiß unzutreffend.

Gleichwohl scheint es geraten, vorläufig bei den einfachen Voraussetzungen von Mosotti und Clausius in erster Annäherung stehen zu bleiben.

2. Additive Beziehungen des langwelligen Brechungsvermögens bei einfachen Stoffen.

So wie wir additive Beziehungen für die Molekularrefraktion von reinen Flüssigkeiten für endliche Wellenlängen kennen, die ihren Ausdruck in der Tatsache finden, daß dieselben aus der Summe der Atomrefraktionen ermittelt werden können, so sind ganz ähnliche Beziehungen auch gefunden worden für das Brechungsvermögen unendlich langer Wellen.

Nach Landolt und Jahn[1]) beträgt die Differenz der Zunahme der Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen (nach der Cauchyschen Formel ermittelt) für jede CH_2-Gruppe

bei Paraffinen . . . 4,72
„ Olefinen . . . . 4,70.

Bei Paraffinen ist dies derselbe Wert wie für endliche Wellenlängen und identisch mit dem Wert für Olefine, obgleich diese eine Doppelbindung aufweisen. Für endliche Wellenlängen (die rote H-Linie) beträgt die Differenz der Molekularrefraktion der Lichtwellen für die CH_2-Gruppe in der Reihe der Olefine nur 2.

Wir sehen also, daß das Brechungsvermögen bei den kleinen Wellenlängen auf konstitutionelle Einflüsse innerhalb des Moleküls schärfer anspricht, als bei großen Wellenlängen. Hingegen zeigt sich,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 289; 1892.

daß die Differenz der Molekularrefraktion bei Lichtwellen für die CH_2-Gruppe bei Alkoholen die gleiche ist wie bei den Paraffinen, obgleich erstere Stoffe stark assoziiert sind. Dagegen beträgt beim Uebergang zu unendlichen Wellenlängen die Differenz in der Reihe der Alkohole etwa $3 \times 4{,}5$ für die CH_2-Gruppe.

Wir dürfen also schließen, daß das Brechungsvermögen bei unendlich langen Wellen stark auf Assoziation komplexer Moleküle anspricht, was nach allem beim Brechungsvermögen von Lichtwellen nicht in diesem Maße zutrifft. Im Sinne der Clausius-Mosottischen Theorie würde dieser Befund so zu deuten sein, daß die die flüssigen Alkohole konstituierenden Molekülaggregate aus dreimal so vielen einfachen Molekülen bestehen, als die Molekülaggregate in den flüssigen Kohlenwasserstoffen. Qualitativ steht dies in bestem Einklange mit unseren Erfahrungen über den Assoziationsgrad von Alkoholen. Wir kommen also zum Schluß, daß im Falle der Verminderung der Molekülzahl das molekulare Refraktionsvermögen, bezogen auf unendlich lange Wellen, erheblich größer ist gegenüber dem Falle, bei dem die Einzelmoleküle unverbunden nebeneinander bestehen. In bezug auf binäre Gemische werden wir demnach schließen dürfen, daß die Konstante für das molekulare Brechungsvermögen stark positive Abweichung von der Mischungsregel aufweist, wenn die Molekülzahl vermindert wird, und umgekehrt negative Abweichungen bei Vermehrung der Molekülzahl. Natürlich ist es infolge der Unzulänglichkeit obiger Theorie nicht einwandfrei zu erwarten, daß das einfache Mischungsgesetz auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten wirklich strenge erfüllt sein wird, sondern es sind Abweichungen von demselben denkbar. Wohl aber dürfen erhebliche Abweichungen zu qualitativen Schlüssen auf Aenderung der Molekülzahl im oben ausgeführten Sinne verwendet werden.

3. Die Dielektrizitätskonstante binärer Flüssigkeitsgemische.

Wenn wir nun zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von binären Gemischen und deren Abhängigkeit von der Konzentration der Gemische übergehen, so können wir:

1. die Abhängigkeit von k selbst,
2. die Abhängigkeit der spezifischen Refraktion $R = \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$

und schließlich, wie Philip vorschlägt, in Analogie mit der Gladstoneschen Formel für die Brechungsexponenten,

3. die Abhängigkeit des Ausdruckes $\frac{\sqrt{k}-1}{d} = r$ von der Konzentration

untersuchen.

In allen drei Fällen wird die Konzentration naturgemäß in Gewichtsbrüchen auszudrücken und zu untersuchen sein, inwieweit die Formeln

$$k = k_1(1-g) + k_2 g \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

$$\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d} = \frac{k_1-1}{k_2+2}\cdot\frac{1}{d_1}(1-g) + \frac{k_2-1}{k_2+2}\frac{1}{d_2}g \quad . \quad . \quad (8)$$

$$\frac{\sqrt{k}-1}{d} = \frac{\sqrt{k_1}-1}{d_1}(1-g) + \frac{\sqrt{k_2}-1}{d_2}\cdot g \quad . \quad . \quad (9)$$

zu Recht bestehen. Drücken wir die Konzentration in Molbrüchen aus, so haben wir in allen Fällen statt der spezifischen Eigenschaft R molekulare Eigenschaften ins Auge zu fassen, also beispielsweise den Ausdruck

$$[M_1(1-x) + M_2 x]R = M_1 R_1(1-x) + M_2 R_2 x \quad . \quad . \quad (10)$$

zu prüfen.

Das experimentelle Material über die Dielektrizitätskonstanten binärer Mischungen ist nicht allzu zahlreich und ist überhaupt in exakter Weise erst durchgeführt worden, nachdem Nernst[1]) seine elegante Methode und Apparatur des Nebenschlußverfahrens zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante angegeben hatte.

Betrachten wir zunächst die Abhängigkeit von k von der Konzentration in binären Gemischen. Hier hat Linnebarger[2]) folgende zehn Systeme bei 20° untersucht:

1. Benzol-Aethylazetat
2. Benzol-Tetrachlorkohlenstoff
3. Toluol-Aethylbenzoat
4. Toluol-Terpentin
5. Toluol-Schwefelkohlenstoff
6. Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff
7. Benzol-Aethyläther
8. Schwefelkohlenstoff-Chloroform
9. Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoff
10. Schwefelkohlenstoff-Aethyläther

Bei sieben der untersuchten Systeme handelt es sich um Stoffe, die annähernd normal, d. h. nur unerheblich assoziiert sind; bei den letzten drei Systemen ist eine Komponente beträchtlich assoziiert. In sämtlichen untersuchten Systemen ist der Verlauf der k-Kurve

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 622; 1894.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 130; 1896.

negativ, d. h. die beobachteten Werte von k sind kleiner, als nach der Mischungsregel 7 sich berechnet (cf. Fig. 56—58). Eine Ausnahme machen nur die zwei Systeme, deren eine Komponente Aethyläther ist. Bei diesen ist die k-Kurve positiv. Ich möchte hier auf einen Fehler, der vielleicht in der Unreinheit des Aethyläthers seinen Grund hat, schließen, weil spätere Versuche von Philip[1]) ergaben, daß auch das System Benzol-Aethyläther leicht negativen Verlauf der k-Werte zeigt, wie im besonderen Fig. 56 zeigt. Von den übrigen von Philip untersuchten Systemen zeigen auch die Systeme Chloroform-Schwefelkohlenstoff — in Uebereinstimmung mit den Linne-

Fig. 56.

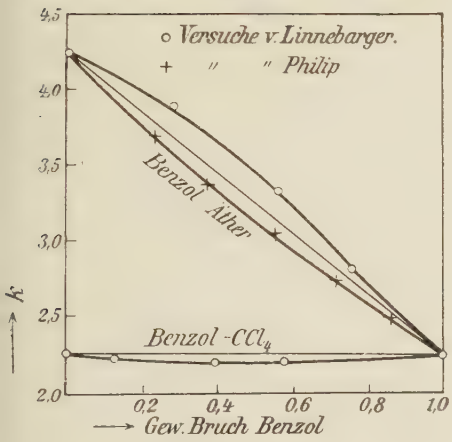
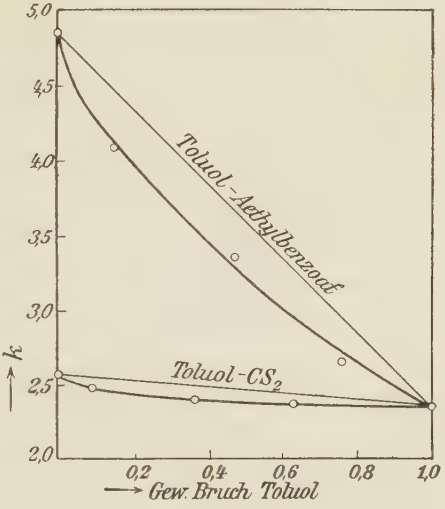


Fig. 57.



bargerschen Versuchen (cf. Fig. 58) —, Benzol-Nitrobenzol, Toluol-Nitrobenzol — wie Fig. 59 es zeigt — negativen Verlauf der k-Kurve. Nur das System Aether-Chloroform zeigt positiven Verlauf mit einem Maximum (cf. Fig. 60, Kurve 1)[2]).

Von den Systemen mit einer bzw. zwei assoziierten Komponenten zeigen die Systeme

Aethyläther-Aethylalkohol,
Benzol-Aethylalkohol

negativen Verlauf,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 18; 1897. Die Versuche von Philip bezogen sich auf 18° und sind in Fig. 56 mit angegeben.

[2]) In dieser Fig. ist statt k die Molekularrefraktion R als Ordinate aufgetragen.

Schwefelkohlenstoff-Aethylalkohol

additiven und

Chloroform-Aethylalkohol

deutlich positiven Verlauf.

Auch die Systeme von Alkohol mit Xylolen scheinen nach E. Cohn und Arons[1]) negativen Verlauf zu zeigen, indem diese

Fig. 58.

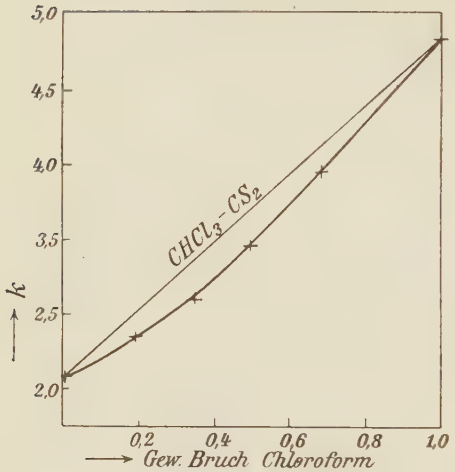


Fig. 59.

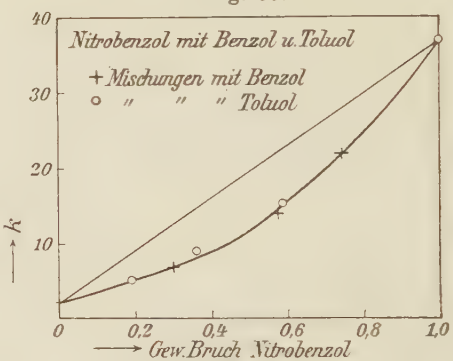
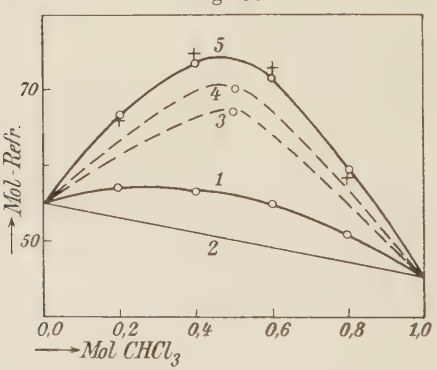


Fig 60.



Autoren sagen, daß bei den ersten Zusätzen von Alkohol zum reinen Xylol sich die Dielektrizitätskonstante sehr langsam ändert. Dasselbe sagt Bouty[2]) von Alkohol-Benzolmischungen.

---

[1]) Wied. Ann. **31**, 23; 1888.

[2]) C. r. **114**, 1428; 1892.

Negativen Verlauf zeigt übrigens auch das System Methylalkohol-Aethylalkohol nach Twing[1]) (cf. Kurve 6 in Fig. 61). Dieser Autor hat auch die Dielektrizitätskonstanten binärer Mischungen von Wasser mit Alkoholen bzw. Essigsäure untersucht und findet zahlreiche Knicke, die er Hydraten zuschreibt (cf. Fig. 61).

System:	Knick bei % Alkohol	Hydrat?
Wasser-Aethylalkohol	30	$C_2H_6O + 6H_2O$
„	46	$C_2H_6O + 3H_2O$
„	72	$C_2H_6O + H_2O$
Wasser-Methylalkohol	30,8	$CH_4O + H_2O$
„	47,5	$CH_4O + 2H_2O$
„	78	$2CH_4O + H_2O$
Wasser-Propylalkohol	77	$C_3H_8O + H_2O$
Wasser-Glyzerin	56	$C_3H_8O_3 + H_2O$
Wasser-Essigsäure	62,5	$C_2H_4O_2 + 2H_2O$
„	77	$C_2H_4O_2 + H_2O$

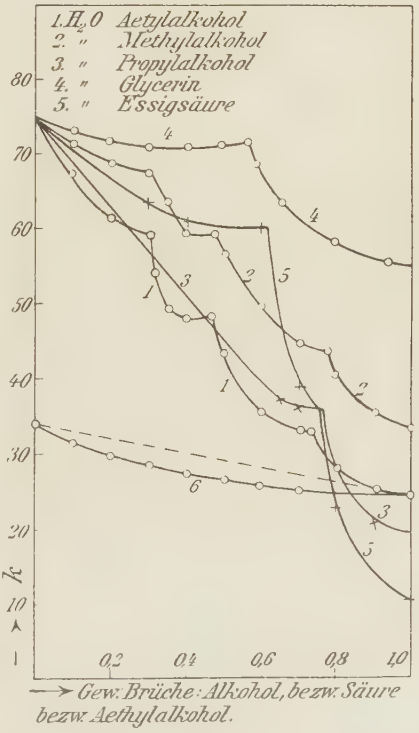
Diese Ableitung der Zusammensetzung von Hydraten aus den „Knicken", die zum allergrößten Teil Versuchsfehlern zuzuschreiben sein dürften, einer jener S. 57 genannten charakteristischen Fälle, ist keinesfalls einwandfrei, was daraus hervorgeht, daß nach Drude[2]) die Dielektrizitätskonstante im System Wasser-Methylalkohol auf Grund der Beziehung

$$k = \frac{k_1 v_1 + k_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

additiv ist. Nach diesem Autor zeigt bei gleicher Berechnungsweise im System Propionsäure-Wasser die Dielektrizitätskonstante leicht negative Abweichungen.

Schalten wir die wahrscheinlich unrichtigen Resultate Twings

Fig. 61.



[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 286; 1894.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 267.

aus, so können wir auf Grund des vorliegenden experimentellen Materiales mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, daß sowohl bei normalem Verhalten normaler Komponenten als auch bei Zerfall assoziierter Komponenten in der Mischung die k-Kurven negativ sein dürften. Positiver Verlauf der k-Kurven dürfte nur bei Bildung von Verbindungen auftreten, z. B. im System Aether-Chloroform.

J. Philip hat nun auch die Mischungsregeln 8 und 9 geprüft und gefunden, daß bei den Systemen

Benzol-Aethylazetat,
Chloroform-Schwefelkohlenstoff,

in denen die Dielektrizitätskonstanten beider Mischungen klein sind, also dem Maxwellschen Gesetz wenigstens annähernd entsprechen, die berechneten Werte von k nach beiden Formeln mit den experimentellen gut übereinstimmen.

Bei den übrigen von J. Philip untersuchten Systemen, wo eine Komponente eine erheblich größere, durch die Maxwellsche Gleichung 4 nicht darstellbare Dielektrizitätskonstante aufweist, prüfte er, welche von den Mischungsformeln die Tatsachen besser darzustellen vermag. Als entscheidend sind hier wohl nur die Messungen an den Systemen:

Nitrobenzol-Benzol,
Nitrobenzol-Toluol

anzusehen, weil hier wenigstens annähernd normale Komponenten vorliegen. Hier zeigt sich, daß die Mischungsformel 8 völlig versagt, während die nach Mischungsformel 9 berechneten Werte von k wenigstens mit einiger Annäherung mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Zum selben Resultat führen auch die Untersuchungen der Systeme, deren eine Komponente Aethylalkohol ist; doch scheinen mir diese Systeme wenig zur Entscheidung der Frage geeignet, welche Formel besser die experimentellen Daten wiedergibt, weil eben die eine Komponente assoziiert ist. Da aber auch in diesen Fällen die Mischungsformel 9 mit nur wenig schlechterer Annäherung die Versuchsresultate wiedergibt als in den Fällen, wo bei normalen Komponenten die Dielektrizitätskonstante einer Komponente groß ist, so dürfen wir der Mischungsformel 9 den Vorzug geben. Hingegen versagt auch diese Formel vollkommen, wenn die beiden Stoffe zu einer Verbindung zusammentreten, wie es von Philip am System Aether-Chloroform nachgewiesen wurde. In solchen Fällen scheint die k-Kurve überhaupt meist positiv zu verlaufen. Dies ist der Fall bei einigen

von Twing untersuchten Systemen, wo für das Vorhandensein von assoziierten Komplexen Anhaltspunkte vorhanden sind, sowie für das erwähnte System Aether-Chloroform, für das wir nach Dolezalek die Partialkonzentration der Verbindung beider Stoffe annähernd kennen. Möglicherweise liegt auch in dem System Aethylalkohol-Chloroform, das nach J. Philip eine positive k-Kurve zeigt, eine Verbindung vor, was im Hinblick auf die mögliche Analogie mit dem System Aether-Chloroform nicht unmöglich wäre. Für dieses System haben Dolezalek und Schulze[1]) für verschiedene Temperaturen die molekulare Refraktion R für unendlich lange Wellen ermittelt und zunächst, unter Einsetzung der analytischen Molbrüche, R nach der Mischungsregel 10 berechnet. Die Resultate der genannten Autoren bei 20° — bei den übrigen Temperaturen sind die Verhältnisse ganz analog — gibt die folgende Tabelle wieder.

Tabelle 25.

Molbrüche Chloroform	Gewichtsbrüche Chloroform	$R\,m_{20}$	$R(M_1 x + M_2 1-x)$ 1	$R_1 M_1 x + R_2 M_2 (1-x)$ 2	$R[M_1(x-y_2) + M_y y + M_2(1-x-y_2)]$ 3	$R_1 M_1 (x-y_2) + R_2 M_2 (1-x-y_2) + R_y M_y y$ 4
0,0	0,00	0,741	54,9	54,9	54,9	54,9
0,2	0,287	0,691	57,5	52,9	66,7	66,0
0,4	0,520	0,614	56,7	51,0	74,0	75,1
0,5	0,618	0,58	56,0	50,0	74,6	—
0,6	0,718	0,545	55,2	49,1	72,0	72,6
0,8	0,875	0,464	51,2	47,2	59,5	59,2
1,0	1,00	0,379	45,5	45,2	45,2	45,2

Wie man aus Fig. 60 sieht, ist die auf analytische Molbrüche bezogene Molekularrefraktion (Kurve 1 Fig. 60 und Spalte 1 der Tab. 25) im gesamten Konzentrationsgebiet erheblich größer, als sich nach der Mischungsregel berechnet (Gerade 2 Fig. 60 und Spalte 2 der Tab. 25). Dolezalek und Schulze führen die wahren Molbrüche der Verbindung und der Komponenten ein, wie sie sich aus den Dampfdruckkurven mit erheblicher Wahrscheinlichkeit ergeben hatten (S. 120). Die Mischungsregel nimmt dann die Form an:

$$R \cdot \left[M_1\left(x-\frac{y}{2}\right) + M_y y + M_2\left(1-x-\frac{y}{2}\right)\right] = R_1 M_1\left(x-\frac{y}{2}\right) + R_y M_y y + R_2 M_2\left(1-x-\frac{y}{2}\right) \quad . \quad (11)$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 69.

worin also $\left(x - \frac{y}{2}\right)$ der Molbruch von Aether, y der Molbruch der Verbindung, $\left(1 - x - \frac{y}{2}\right)$ der Molbruch von Chloroform (deren Summe = 1 ist), $M_1 M_y M_2$ die entsprechenden Molekulargewichte, $R_1 R_y R_2$ die entsprechenden Werte der Refraktionen der reinen Stoffe bzw. der Verbindung und R die experimentell bestimmte spezifische Refraktion des Gemisches bedeuten. Nach Dolezalek und Schulzes Messungen ist alles bekannt bis auf den Wert R_y, die spezifische Refraktion der Verbindung als solcher. Es läßt sich also aus dem Experiment der linke Teil obiger Gleichung 11 unter Einführung der wahren Molbrüche sofort berechnen. Die entsprechenden Werte (Spalte 4 der Tabelle 25) sind in Fig. 60 für die einzelnen Mischungen durch mit ° eingezeichnete Punkte dargestellt, die zur Kurve 5 vereinigt sind. Für das unbekannte R_y müssen wir zur Berechnung der rechten Seite der Gleichung 11 bestimmte Annahmen machen. Würden wir die Annahme machen, daß die Molekularrefraktion streng additiv ist, so wäre nicht einzusehen, warum im Falle des Auftretens einer Verbindung sich die Molekularrefraktion nicht aus den Komponenten berechnen ließe. In einem solchen Falle würde $R_y = 0{,}52$ zu setzen sein, d. i. der Wert, der der Mischung mit 61,8 Gewichtsprozenten Chloroform entspricht. Für eine Lösung mit den analytischen Molbrüchen von je 0,5 sind nach Dolezalek und Schulze bei 20° die wahren Molbrüche der Verbindung bzw. der Komponenten 0,333 bzw. je 0,334.

Dann würde sich für den rechten Teil der Gleichung 11, für die Molekularrefraktion:

$$0{,}741 \cdot 0{,}334 \cdot 74 + 0{,}379 \cdot 119{,}5 \cdot 0{,}334 + 0{,}52 \cdot 0{,}333 \cdot 193{,}5$$

der Wert **66,9** berechnen, während nach der Beobachtung:

$$0{,}58 \cdot (0{,}334 \cdot 74 + 0{,}334 \cdot 119{,}5 + 0{,}333 \cdot 193{,}5) = \mathbf{74{,}6}$$

sich ergäbe.

Mit einer solchen Annahme lassen sich jedoch die experimentellen Daten der Kurve 5 nicht wiedergeben, wie dies die durch einen solchen Punkt gehende schematische Kurve 3 der Fig. 60 zeigt.

Wählt man aber für R_y statt dem additiven Wert den für eine 61,8 Gewichtsprozent Chloroform enthaltende — d. i. die äquimolare — Mischung experimentell gefundenen Wert, dann ist $R_y = 0{,}58$. Es wird dann der rechte Teil der Gleichung 11

$$0{,}0741 \cdot 0{,}334 \cdot 79 + 0{,}379 \cdot 0{,}334 \cdot 119{,}5 \cdot 0{,}58 \cdot 0{,}333 \cdot 193{,}5 = 70{,}8.$$

Also auch unter dieser Annahme lassen sich die experimentellen

Daten nicht darstellen, wie die dieser Annahme entsprechende Kurve 4 in Fig. 60 es zeigt.

Den experimentell bestimmten, nach obiger Definition gegebenen Wert der Molekularrefraktion im Falle der Einführung der Molbrüche einer Verbindung von 74,6 erhält man erst dann, wenn wir für R_y den Wert 0,642 einführen. Unter Zugrundelegung dieses Wertes erhält Dolezalek dann Uebereinstimmung von Experiment und Berechnung, indem dann die experimentell bestimmte Molekularrefraktion, linker Teil der Gleichung 11 (° in Kurve 5 der Fig. 60), praktisch zusammenfällt mit der nach der Mischungsregel berechneten (rechter Teil der Gleichung 11, + in Fig. 60).

Die obige Annahme des Wertes R_y zu 0,642, der also erheblich größer ist, als sich nach der Mischungsregel berechnen würde, ist willkürlich; da er aber, für eine Mischung angenommen, die Verhältnisse über das ganze Konzentrationsgebiet in guter Uebereinstimmung darstellt, dürfen wir ihm ein erheblich größeres Gewicht zuteilen als der Konstanten einer bloßen Interpolationsformel.

Ebenso schließt Schultze [1]) aus dem positiven Verlauf des molekularen Brechungsvermögens langer Wellen in den Systemen

Benzol-Chloroform
und Benzol-Aethyläther

auf Komplexbildung. Im letztgenannten System ist die Dielektrizitätskonstante selbst additiv.

Den negativen Verlauf der Molekularrefraktion im System

Benzol-Tetrachlorkohlenstoff

führt A. Schultze auf Zerfall der assoziierten Moleküle von Tetrachlorkohlenstoff zurück. Unter Einführung der nach der Dolezalekschen, S. 121 ff. erwähnten Methode aus der Dampfdruckkurve ermittelten wahren Molbrüche konnte er in guter Uebereinstimmung mit dem Experiment die Werte der Molekularrefraktion nach der Mischungsregel berechnen.

Wir dürfen schließen, daß weder die Dielektrizitätskonstante selbst, noch die spezifische Brechung unendlich langer Wellen eine streng additive Eigenschaft ist, sondern daß sich konstitutionelle Einflüsse in erheblichem Maße geltend machen, indem wir für die Valenzbetätigung zwischen zwei Komplexen, wie in so vielen anderen Fällen bei sonst additiven Eigenschaften, besondere Inkremente zuschlagen

[1]) Zeitschr. f. Elektr. **18**, 77; 1912.

müssen. Hierfür spricht schon der Umstand, daß gerade assoziierte Flüssigkeiten, wie Wasser und Alkohol, besonders hohe Werte der Dielektrizitätskonstante zeigen. Unter dieser Voraussetzung können wir aber verstehen, warum die Kurven k für die spezifische sowie für die molekulare Refraktion unendlich langer Wellen positive Abweichungen zeigen, wenn die beiden Komponenten zu einer Verbindung zusammentreten, einmal wegen der Verringerung der wahren Molekülzahl, zum zweiten wegen der infolge Valenzbetätigung auftretenden, a priori unbekannten Inkremente. Anderseits sollten wir in Systemen, in denen Zerfall assoziierter Moleküle erfolgt, aus gleichem Grunde die umgekehrte Abweichung beobachten. Im Hinblick auf das spärlich vorliegende Material können wir keine entscheidenden Belege dafür geben. Daß in solchen Fällen die negative Abweichung vom additiven Verhalten von k besonders ins Gewicht fällt, zeigen die oberwähnten Beobachtungen, nach denen Zusatz von Alkoholen die Dielektrizitätskonstante von Kohlenwasserstoffen nur wenig ändert.

Zusammenfassend dürfen wir über den Wert der Messungen der Dielektrizitätskonstante zwecks Konstitutionserforschung heute aber schon folgendes sagen:

Wenn die Werte der Dielektrizitätskonstante bzw. des Ausdruckes $\frac{k_2 - 1}{k + 2} \cdot \frac{1}{d}$ oder $\frac{\sqrt{k} - 1}{d}$ erhebliche positive Abweichungen zeigen, scheint der Schluß auf die Annahme stöchiometrisch zusammengesetzter Verbindungen in den Flüssigkeitsgemischen erlaubt; aus dem Fehlen solcher dürfte der umgekehrte Schluß unerlaubt sein, weil die Dielektrizitätskonstante nicht empfindlich genug anspricht, um auch kleinere Konzentrationsbeträge von Verbindungen durch positive Abweichung anzuzeigen.

X. Magnetisches Drehungsvermögen.

Die von Faraday entdeckte Tatsache, daß gewisse Stoffe die Ebene des hindurchgehenden polarisierten Lichtes zu drehen vermögen, wenn sie in ein magnetisches Feld gebracht werden, hat Perkins durch ausgedehnte Untersuchungen mit der Konstitution der Stoffe in Zusammenhang gebracht. Das Verhältnis der Drehung w der zu untersuchenden Substanz zu der einer Vergleichssubstanz w_0, als welche Wasser gewählt wird, bei gleicher Schichtendicke, Temperatur und Stärke des Magnetfeldes bezeichnet man als spezifische

Drehung $r = \frac{w}{w_0}$. Bei verschiedenen Schichtdicken l und l_0 gilt cet. par. $r = \frac{w\, l_0}{w_0\, l}$.

Um den Drehungseffekt der gleichen Anzahl von Molen zu charakterisieren, definiert man das molekulare magnetische Drehungsvermögen R durch:

$$R = \frac{w\, l_0\, d_0\, m}{w_0\, l\, d\, m_0}$$

wo m und d die Molgewichte und Dichte der zu untersuchenden Substanz und m_0 und d_0 jene der Vergleichssubstanz, Wasser, bedeuten.

Das molekulare magnetische Drehungsvermögen ist nun ganz ähnlich wie die Molekularrefraktion eine Eigenschaft, die ziemlich stark additiv ausgeprägten Charakter hat, anderseits aber stark auf konstitutionelle Einflüsse anspricht. Die Additivität dieser Eigenschaft ergibt sich vor allem aus dem Umstand, daß für jede Kohlenwasserstoffgruppe in den homologen Reihen der verschiedenen Verbindungen das molekulare Drehungsvermögen um 1,023 i. M. zunimmt. Anderseits deutet der Umstand, daß Isomere teils gleiche, teils erheblich verschiedene Werte für R aufweisen, auf konstitutionelle Einflüsse.

	R	Diff. in %
Propylazetat	5,487	0,6
Aethylpropionat	5,452	
Azetaldehyd	2,385	22,0
Aethylenoxyd	1,935	

Wenn wir daher die molekulare optische Drehung eines Stoffes aus den Werten der Drehung für einzelne Atome oder Atomgruppen A berechnen wollen, so muß hier ebenso in reichem Maße auf konstitutionelle Einflüsse Rücksicht genommen werden, und für einzelne Bindungsarten sind besondere Inkremente einzuführen. So ist z. B. nach Perkin zu setzen

für	A
H	0,245
C = O in Ketonen	0,850
O in OH	0,191
O in Aldehyden	0,776
C	0,515

In bezug auf die Verwendung der besprochenen Eigenschaften zur Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische ist es nach

dem bei der Brechung Gesagten klar, daß hier, wo wieder additive und konstitutionelle Einflüsse nebeneinander gehen, die Existenz von binären Verbindungen in den Gemischen durch die optische Drehung wohl angezeigt werden kann, aber nicht muß. Einige Beispiele mögen dies erläutern. So zeigte Perkin[1]), daß sich für das System Chloral-Wasser $R = 6{,}59 + 1 = 7{,}59$ berechnet, während 7,037 gefunden wurde. Aus dieser Differenz könnte auf die Existenz von Chloralhydrat geschlossen werden. Ebenso besitzt Azetaldehyd in wässeriger Lösung ein größeres Drehungsvermögen als im anhydrischen Zustand, woraus auf die Bildung eines Orthoaldehyds $CH_3 \cdot CH(OH)_2$ in dem System mit Wasser geschlossen wurde[2]).

Anderseits ist im System $C_2H_5OH—H_2O$, in dem die Existenz bestimmt zusammengesetzter Verbindungen nach dem früher Erwähnten wohl ziemlich sicher ist, die magnetische Drehung streng additiv[3]). Für das System $C_2H_5OH—H_2O$ berechnet sich $2{,}78 + 1 = 3.78$, während die Beobachtung 3,787 ergab. Ein gleiches ist der Fall im System Ameisensäure-Wasser, wo Perkin[4]) auf Grund der Additivität schließt, daß die konstant siedende Mischung von Ameisensäure und Wasser der Zusammensetzung $4CH_2O_2 \cdot 3H_2O$ keine chemische Molekülverbindung ist. In bezug auf die Zusammensetzung stimmt dies gewiß, doch ist aus allem früher Gesagten an der Existenz einer Verbindung beider Stoffe nicht zu zweifeln, ebenso wie im früher erwähnten Falle Wasser-Aethylalkohol. Wir sehen daher, daß ebenso wie die Molekularbrechung das magnetische Drehungsvermögen — wie überhaupt alle sog. additiven Eigenschaften — nicht unzweifelhaft die Existenz oder Nichtexistenz von Verbindungen in binären Flüssigkeitsgemischen anzeigt.

XI. Viskosität und Fluidität.

1. Innere Reibung von Flüssigkeiten.

Die Berechnung des Reibungskoeffizienten einer Flüssigkeit, die durch ein Rohr strömt, beruht auf der Voraussetzung, daß sich die

[1]) Trans. Chem. Soc. **51**, 808; 1887 und Journ. Chem. Soc. 1886, 780 und 1887, 808.

[2]) Colles (Trans. Chem. Soc. **89**, 1246; 1900) hat diese Verbindung vor kurzem isoliert.

[3]) Vielleicht ist die Ursache hiervon die Kompensation zweier inverser Einflüsse.

[4]) Trans. Chem. Soc. **49**, 777; 1886.

Teile der Flüssigkeit parallel zur Achse desselben bewegen. Unter der Annahme, daß die Flüssigkeitshaut an der Wand stillsteht und sich die Teile in der Mitte am schnellsten bewegen, kann man zeigen, daß die Beziehung gilt:

$$V = \frac{\pi r^4 P t}{8 L \eta} \quad [1] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

V bedeutet das Volumen der ausströmenden Flüssigkeit, t die Ausflußzeit, P den Druck, unter dem das Ausströmen erfolgt, L die Länge des Rohres und η die Kraft, die nötig ist, um eine Fläche von der Größe 1 über die Längeneinheit an einer benachbarten Fläche vorbeizuführen, die um die Längeneinheit von ihr entfernt ist. Die Größe η ist der Viskositätskoeffizient. Da die genaue Messung der in obiger Formel enthaltenen Größen ziemlich umständlich ist, pflegen wir die Ausflußzeit t eines gegebenen Volumens mit der einer Vergleichsflüssigkeit t_0, als welche wir meist Wasser bei bestimmter oder der gleichen Vergleichstemperatur wählen, zu vergleichen. Es gilt dann für den Viskositätskoeffizienten η die Beziehung:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{t\,d}{t_0\,d_0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

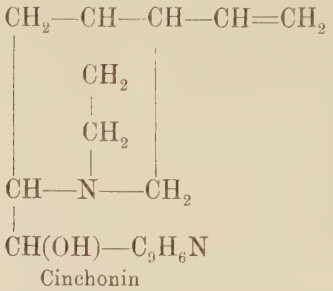
wo η_0 die Viskosität der Vergleichsflüssigkeit (Wasser) ist, für die wir entweder dessen sehr genau bekannte Viskosität in absoluten Einheiten oder den Wert 1 einsetzen, was für die Prüfung des Verhaltens der Viskosität binärer Flüssigkeitsgemische ziemlich ohne Belang ist, da wir den Uebergang von der einen zur anderen Ausdrucksart ja nur durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor bewirken, was auf den Typus des Verlaufes der Viskositätskurve ohne Einfluß ist.

d und d_0 sind die Dichten des zu untersuchenden Stoffes und der Vergleichsflüssigkeit.

Ist $M \cdot V$ das spezifische Molekularvolumen von Flüssigkeiten, d. h. jenes Volumen, das bei verschiedenen Substanzen die gleiche Anzahl von Molekülen enthält, so ist $(MV)^{\frac{2}{3}}$ eine Fläche, in der die gleiche Anzahl von Molekülen verteilt ist. $\eta(MV)^{\frac{2}{3}}$ ist dann die Kraft, die notwendig ist, um eine Fläche von der Größe der Molekularfläche

[1] Von einer gewissen Strömungsgeschwindigkeit an dient der Druck nicht allein zur Ueberwindung der Reibung in dem Rohre, sondern auch zur Erteilung kinetischer Energie. Der hierdurch verursachte Fehler wird vermieden, wenn man in obiger Gleichung das Glied $\frac{V\,d}{8\pi L}$ abzieht (d = Dichte der Flüssigkeit).

dort eine der Chinolingruppe benachbarte sekundäre Alkoholgruppe bestände [1]).

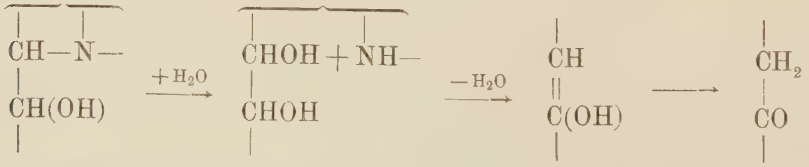


Cinchonin

Diese Formel veranschaulicht nicht in direkter Weise die Bildung des Cinchotoxins aus dem Cinchonin, wie v. Miller und Rohde es vorschlugen, nämlich nach folgendem Schema:

P. Rabe aber erklärte im Anschluß an die Arbeiten über Narcotin, Hydrastin und Morphin und auf Grund seiner eigenen experimentellen Arbeiten über Cinchonin und Cinchoninon, diese Umsetzung mit folgendem Schema:

während sie mit mehr Wahrscheinlichkeit nach G. Rohde und A. Antonaz [2]) nach folgendem Schema sich vollzieht:



Königs [3]) gelang es, aus dem mehrfach erwähnten sirupartigen Produkt eine kleine Menge Merochinen zu gewinnen, das, wie wir

[1]) P. Rabe, Ber. 1907, **40**, 3281 (Note).
[2]) Ber. 1907, **40**, 2329.
[3]) Königs, Ber. 1894, **27**, 900 u. 1501; 1886, **28**, 3143 u. 3148.

Für Flüssigkeiten mit geringeren Temperaturkoeffizienten ist die Vereinfachung

$$\eta = \frac{A}{1 + \alpha t + \beta t^2}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

die alte Poiseuillesche Formel, erlaubt.

Zeichnet man nun die Viskositätstemperaturkurven verschiedener Substanzen auf, so ist bei den Temperaturen gleicher Neigung der Einfluß der Temperatur für die verschiedenen Substanzen derselbe. Verfasser vergleicht daher die Viskosität

b) bei denjenigen Temperaturen, bei denen die Neigung der Kurven dieselbe ist.

Weniger beim Vergleich der Viskosität bei den Siedepunkten, als in schärferer Weise bei den Temperaturen gleicher Neigung — man erhält den Wert der Neigung aus der Slotteschen Formel nach $\frac{d\eta}{dt} = \frac{nC}{(A+t)^{n+1}}$ — tritt der additive Charakter der Viskosität hervor. Während die Viskosität selbst additive Beziehungen wohl erkennen läßt, erhält man quantitative Beziehungen erst für die Molekularviskosität und die molekulare Viskositätsarbeit. Hier lassen sich die molekularen Eigenschaften aus den Atomviskositäten ähnlich wie das Molekularvolumen oder die Molekularrefraktion mit größerer oder geringerer Genauigkeit berechnen, wenn wir für bestimmte Bindungsarten bestimmte Inkremente berücksichtigen; so ist z. B.:

Tabelle 26.

Für:	Atomviskosität 10^4 für eine Neigung		Atomviskositätsarbeit 10^3 für eine Neigung	
	von $0{,}0_4329$	von $0{,}0_4987$	von $0{,}0_4329$	von $0{,}0_4987$
Wasserstoff	44,5	86	− 34	− 64
Kohlenstoff	31,0	60	148	287
Hydroxylsauerstoff	166	320	100	188
Karbonylsauerstoff	198	382	− 19	− 36
Aethersauerstoff	58	112	43	73
Doppelbindung	48	92	− 95	− 179
Isogruppierung	− 21	− 40	− 8	− 15

Berechnet man z. B. die Molekularviskosität, so ergibt sich beim Vergleich mit der Beobachtung:

Tabelle 27.

Stoffe	Molekularviskosität $\eta(MV)^{2/3} \cdot 10^4$	
	berechnet	beobachtet
Pentan	687	689
Hexan	818	809
Azetaldehyd	448	438
Essigsäure	593	604
Aethyläther	635	627

Eine Folge der Additivität ist der Anstieg dieser Viskositätskonstanten in homologen Reihen. So ist:

Tabelle 28.

	Differenz für die CH_2-Gruppe	Differenz für die CH_2-Gruppe in der Reihe der Alkohole, von Wasser angefangen
$\eta \cdot 10^5$	10 bis 20	-46 bis $+35$
$\eta(MV)^{2/3} \cdot 10^4$	120	362 bis 108
$\eta MV \cdot 10^3$	80	155 bis 80

Eine Ausnahme bildet in bezug auf alle drei Viskositätskonstanten die Reihe der Alkohole, wie aus obiger Tabelle zu ersehen ist, und zum Teil auch die der organischen Säuren.

Es handelt sich hier bekanntlich um assoziierte Stoffe, also um Vergrößerung des Molekulargewichtes, woraus sich diese Abweichungen erklären.

Diese Anomalie wird verständlich, wenn man die Beobachtungen von Dunstan[1]) und Thole[2]) ins Auge faßt, nach denen Viskosität und Molekulargewicht in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen. Innerhalb der einzelnen Verbindungsgruppen besteht die Beziehung:

$$\frac{\eta}{MV} \cdot 10^6 = \text{konst.} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wo K, je nach der betrachteten Verbindungsgruppe, den Wert von 37,4 (für Chloralkyle) bis 69 (für Bromalkyle) hat. Die innere Reibung

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 59; 1904.

[2]) Journ. Chim. Phys. **7**, 205; 1907.

erweist sich also mit einer gewissen Annäherung proportional dem Molekularvolumen, implizite dem Molekulargewicht. Es wird also, je höher das Molekulargewicht ist, desto größer die innere Reibung sein. Wenn wir bei assoziierten Stoffen das aus der Dampfdichte erschlossene Molekulargewicht, das also um Erhebliches zu klein angenommen wird, in obige Beziehung einsetzen, so wird, da η proportional dem wahren Molekulargewicht ansteigt, bei solchen Stoffen die Konstante K obiger Beziehung 5 erheblich größere Werte aufweisen. In der Tat fand Dunstan für dieselbe bei assoziierten Stoffen Werte von 138 bis 5410. Später hat genannter Autor [1]) folgende Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der inneren Reibung aufgestellt:

$$Y = A + B \log X \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wo A und B bestimmte, einer chemischen Familie zukommende Konstanten, Y das Molekulargewicht und X die innere Reibung bedeuten.

Aus diesen Befunden geht nun ohne weiteres in Uebertragung auf binäre Flüssigkeitsgemische, wie Dunstan ausführt, hervor: Tritt in den Mischungen Komplexbildung ein, so ist infolge der damit verbundenen Verminderung der Molekülzahl und Erhöhung des Molekulargewichtes der sich bildenden neuen Molekülgattungen zu erwarten, daß die innere Reibung größer sein wird, als im Falle des Nichteintretens solcher Komplexbildung. Andernfalls wird bei Zerfall assoziierter Komponenten in den binären Flüssigkeitsgemischen die innere Reibung kleinere Werte aufweisen müssen, als gegenüber dem Falle, wenn keine Vermehrung der Molekülzahl und damit Verminderung des Molekulargewichts einzelner Molekülarten einträte. Es werden also im ersten Falle positive, im zweiten Falle negative Abweichungen von dem Verhalten auftreten, das normalem Verhalten der Komponenten entspricht.

3. Innere Reibung binärer Flüssigkeitsgemische.

Es erhebt sich nun die Frage, wie verläuft die Kurve der inneren Reibung im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten und durch welche Funktion ist in einem solchen Falle die innere Reibung mit der Konzentration verknüpft?

Die einfachste und allgemein am häufigsten geübte Annahme war, die Koeffizienten η der inneren Reibung als solche additiv anzusetzen und die verschiedenen Typen der isothermen Reibungskurven

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 370.

zu deuten. Zur Uebersicht lasse ich die an einigen in dieser Hinsicht untersuchten Systemen gewonnenen Resultate folgen. Es wird unterschieden werden zwischen innerhalb der Versuchsfehler additiven, positiven und negativen Kurven, ohne in beiden letzteren Fällen auf das Auftreten von Maxima und Minima besonderes Gewicht zu legen, da nach dem auf S. 12 Gesagten solchen ausgezeichneten Punkten als bedingt durch das Verhältnis der Eigenschaftswerte der Komponenten nur sekundäre Bedeutung zuzumessen sein wird.

Auf einen besonderen Typus, bei dem die Reibungskurven aus zwei gesonderten Aesten zusammengesetzt sind, wie er von N. Kurnakow aufgefunden wurde, kommen wir später im besonderen zurück.

Additive Kurven der inneren Reibung innerhalb der Versuchsfehler wurden gefunden bei folgenden Systemen:

Benzol-Toluol [1])
Toluol-Schwefelkohlenstoff [1])
Benzol-Schwefelkohlenstoff [1]) } leicht positive Abweichung [1])
Benzol-Chloroform [1]) }
p-Xylol-m-Xylol [2]) bei 12° } (bei 64° sind die Kurven negativ)
p-Xylol-o-Xylol [2]) bei 12° }
Propylazetat-Amylformiat [2]) bei 12° und 64°
Chlorbenzol-Brombenzol [2]) bei 12° und 64°
Essigsäure-Ameisensäure [2]) bei 12° und 64°
Trichloräthylen-Pentachloräthan [3]) bei 25°.

Negative Kurven der inneren Reibung eventuell unter gleichzeitigem Auftreten eines Minimums wurden gefunden bei den Systemen:

Benzol-Aethylenchlorid [6]) im Temperaturintervall 0—50°
„ -Aether [4])
„ -Tetrachlorkohlenstoff [4]), [5])
„ -Aethylazetat [4]), [7])
Toluol-Aethylazetat [4])
„ -Aethylbenzoat [4])
Nitrobenzol-Chloroform [4])
Nitrobenzol-Aethyljodid [4])
Schwefelkohlenstoff-Jodmethyl [5])
Azeton-Schwefelkohlenstoff [6]) (im Temperaturintervall —13 bis 35°)
„ -Aethyläther [6]) (im Temperaturintervall 0° bis 14°; bei 32° nahe additiv)

[1]) Linnebarger, Sill. Amer. Journ. (4) **2**, 331—340. Cf. Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 137; 1897.

[2]) R. Kremann, F. Gugl und R. Meingast, Monatsh. f. Chem. **35**, 1365; 1914 (Molprozent).

[3]) Herz, Zeitschr. f. Elektr. **19**, 589; 1913 (Gewichtsprozent).

[4]) Linnebarger, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 137; 1897. Sill. Amer. Journ. (4) **2**, 331—340.

[5]) Thorpe und Rodger, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 378; 1897.

[6]) Faust, Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 97 ff.; 1912.

[7]) Dunstan, ibid. **49**, 590 ff.; 1904.

Pyridin-Anilin [1]) (im Temperaturintervall von 0° bis 100°; bei 100° nahe additiv)
Azeton-Essigsäure [1]) (bei 0° und 42°)
„ -Anilin [1]) (bei 18° und 41°)
Aethylalkohol-Schwefelkohlenstoff [2])
„ -Merkaptan [2])
„ -Azeton [2])
„ -Benzol [2]) (Minimum)
„ -Benzaldehyd [2]) (Minimum)
Benzol-Propylalkohol [3])
„ -Essigsäure [3])
Wasser-Milchsäure [3])
„ -Glykol [3])
Aethylazetat-Methylazetat [4])
„ -Aethyltrichlorazetat [4])
„ -Aethylbenzoat [4])
„ -Aethylsuccinat [4])
Aethylazetat-Isoamyläther [4])
„ -Amylazetat [4])
o-Xylol-m-Xylol [4]) (bei 64° und 12°)
Dimethylanilin-m-Xylol [4])
Nitrobenzol-Anilin [5])
„ -o-Toluidin [4])
„ -Monomethylanilin [4])
„ -Dimethylanilin [4])
„ -Diäthylanilin [4])
„ -Monoäthylanilin [4])
Anilin-Propylalkohol [4])
Essigsäure-Isobuttersäure [4])
Benzol-m-Kresol [4])
Toluol-m-Kresol [4])
Formaldehyd-Wasser [6])
„ -Methylalkohol [6])
„ -Aethylalkohol [6])

Positive Kurven der inneren Reibung eventuell bei gleichzeitigem Auftreten eines Maximums wurden gefunden bei den Systemen:

Aether-Chloroform [7])
Azeton-Chloroform [8]), [12]) (im Intervall 0—50° mit steig. Temp. werden die posit. Abweichungen kleiner)
Pyridin-Essigsäure [8]), [12])
„ -Buttersäure [12])
„ -Wasser [8]) (im Intervall 0—50° mit steig. Temp. werden die posit. Abweichungen kleiner)
Essigsäureanhydrid-Wasser [8]), [9])
Essigsäure-Anilin [8]) (im Intervall 0—50° mit steig. Temp. werden die posit. Abweichungen kleiner)
Wasser-Aethylalkohol [9])
„ -Methylalkohol [9])
„ -Propylalkohol [10])
Wasser-Allylalkohol [10])
Anilin-Phenol [11])

---

[1]) Faust, Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 97 ff.; 1912.
[2]) Dunstan, ibid. **49**, 590 ff.; 1904.
[3]) Dunstan, ibid. **51**, 734; 1905.
[4]) R. Kremann, F. Gugl und Meingast, Monatsh. f. Chem. **35**, 1365; 1914.
[5]) R. Kremann und Ehrlich, Monatsh. f. Chem. **28**, 931; 1907.
[6]) Salomon English und W. E. St. Turner, Journ. Chem. Soc. Lond. **105**, 1656—1659; 1914.
[7]) Thorpe und Rodger, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 378.
[8]) Faust, ibid. **79**, 97 ff.; 1912.
[9]) Dunstan, ibid. **49**, 590; 1904.
[10]) Dunstan, ibid. **51**, 734; 1905.
[11]) Kremann und Ehrlich, Monatsh. **28**, 831; 1907 (Molprozent).
[12]) Tsakalatos, Bull. Soc. Chim. (4) **3**, 234, 242; 1908.

Anilin-m-Kresol [1]), [2])	Tetrachloräthan-Tetrachlorkohlenstoff [5])
m-Kresol-o-Toluidin [2]), [4]) (12° und 64°)	Chloral-Wasser [6]) (Maximum)
p-Toluidin-Phenol [3])	„ -Aethylalkohol [6]) (Maximum)
„ -α-Naphtol [3])	Formaldehyd-Propylalkohol [7])
α-Naphtylamin-Phenol [3])	„ -Isobutyl [7])
Tetrachloräthylen-Tetrachlorkohlenstoff [5]) (25° Maximum)	„ -Isoamylalkohol [7])

Etwas Unsystematisches liegt insofern in obiger Aufzählung, als einzelne Autoren bei Betrachtung der η_i-Kurven die Konzentration in Gewichtsbrüchen, andere in Molbrüchen angegeben haben. Für unsere weiteren Diskussionen wird jedoch dieser Unterschied im besonderen Falle nur wenig ins Gewicht fallen.

4. Chemische Deutung der isothermen Reibungskurven.

Betrachten wir das oben zusammengestellte Versuchsmaterial, so sehen wir, daß der häufigst vertretene Typus der mehr oder minder negative Verlauf der Reibungskurve ist. Wir finden hier im Sinne obiger Darlegungen einmal alle diejenigen Systeme, in denen Zerfall assoziierter Komplexe zu erwarten ist, und es ist nicht zu verkennen, daß in solchen Fällen die negativen Abweichungen besonders groß sind. Anderseits finden wir aber auch der Größenordnung nach kleinere negative Abweichungen bei solchen Systemen, bei denen nach dem früher Gesagten mit erheblicher Annäherung normales Verhalten normaler Komponenten vorausgesetzt werden konnte. Ich greife vor allem die Systeme:

Benzol-Aethylenchlorid,
m-Xylol-o-Xylol,
Dimethylanilin-m-Xylol,
Aethylazetat-Methylazetat

[1]) Kremann und Ehrlich, Monatsh. **28**, 881; 1907 (Molprozent).

[2]) Tsakalatos, Bull. Soc. Chim. (4) **3**, 234, 242; 1908.

[3]) Beck, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 425 (Molprozent).

[4]) Kremann, Gugl und Meingast, Monatsh. f. Chem. **25**, 1365 (Molprozent).

[5]) Herz, Zeitschr. f. Elektr. **19**, 589; 1913 (Gewichtsprozent).

[6]) Kurnakow und Efremow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 329—348. (Das Maximum in der Reibungslinie entspricht hier ziemlich nahe der Zusammensetzung der demselben entsprechenden Verbindung.)

[7]) Salomon English und W. E. H. Turner, Journ. Chem. Soc. Lond. **105**, 1656—1659; 1914.

heraus. Anderseits zeigen viele sich normal verhaltende Systeme, wie:

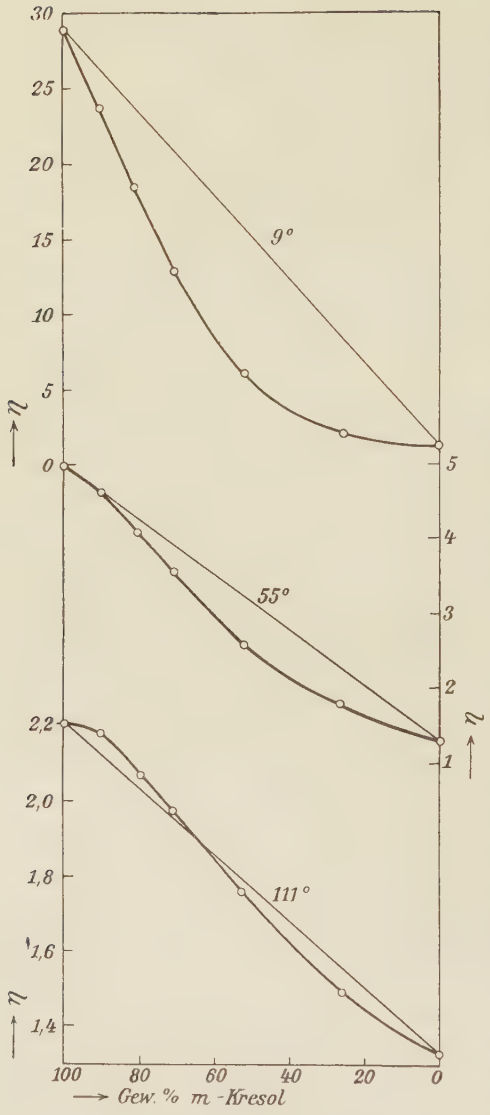
Chlorbenzol-Brombenzol,
Propylazetat-Amylformiat

innerhalb der Versuchsfehler additives Verhalten.

Zu bemerken ist, daß in keinem Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten positiver Verlauf der Reibungskurve beobachtet wurde. Interessant scheint es mir dagegen, daß im System Essigsäure-Ameisensäure, einem System zwischen assoziierten Komponenten, die Kurve der inneren Reibung additiv ist. Es handelt sich hier jedenfalls, wie schon auf S. 50 in bezug auf die Mischungswärme auseinandergesetzt wurde, um eine sich gegenseitig in ihrer Wirkung gerade aufhebende Kompensation zweier inverser Einflüsse. Positive Abweichungen beobachten wir ausschließlich in solchen Fällen, wo wir aus anderen Gründen auf Bildung von Komplexen schließen dürfen, vor allem aus dem gleichzeitigen Auftreten von Maxima in den Schmelzkurven. Eine Ausnahme machen nach Tsakalatos[1]) nur die binären Gemische von Wasser mit Essig-, Propion- und Buttersäure. Hier zeigt die Viskositätskurve Komplexbildung an, die Schmelzpunktkurve liefert aber nur ein einfaches Eutektikum. Verfasser nimmt daher an, daß diese Stoffe nur in flüssigem, nicht aber in festem Zustand Verbindungen miteinander bilden bzw. der Grad der Komplexbildung mit Annäherung an den Schmelzpunkt abnimmt, also Bildung endothermer Verbindungen. Das gleiche haben Nasini und Bresciani beim Anethol gefunden. Die Annahme endothermer Verbindungen scheint nun aber zur Erklärung nicht unbedingt notwendig und steht auch zum Teil mit dem Vorzeichen der Mischungswärmen in Widerspruch. Es genügt anzunehmen, daß, wie früher mit Bezug auf die Dampfdruckkurve beim System Wasser-Ameisensäure ausgeführt wurde, eine exotherme Verbindung wohl in flüssigem Zustand vorliegt, es aber wegen der großen Löslichkeit derselben nicht zur Abscheidung in festem Zustand kommt. Wir haben früher gesehen, daß in binären Systemen, in denen eine exotherme Verbindung vorliegt, die Dampfdruckkurve konvex verläuft. Auf den Zusammenhang zwischen Dampfdruck- und Reibungskurve hat bereits Tsakalatos, der positiven Verlauf der Reibungskurve als primäres Kriterium für die Existenz einer Verbindung ansieht, hingewiesen, indem er sekundär schließt, daß man aus dem symbathen, negativen Verlauf

[1]) Journ. de Chim. phys. **11**, 798; 1913.

Fig. 62.



der Dampfdruckkurve auf Existenz von Komplexen schließen dürfe. (Die diesbezüglichen scheinbaren Ausnahmen haben wir bereits früher besprochen.) Anderseits hat Faust[1]) auf den Zusammenhang zwischen Dampfdruck- und Reibungskurve verwiesen und die Regel bestätigt, daß positive Reibungskurven solchen Gemischen zukommen, deren Dampfdrucke kleiner sind, als der Mischungsregel entspricht. Eine Abweichung von der Faustschen Regel bildet nur das System Pyridin-Wasser, das ein Dampfdruckmaximum aufweist. Nach dem auf S. 199 Ausgeführten unterliegt es keinem Zweifel[2]), daß hier eine Verbindung vorliegt. Die auffallende Erscheinung, daß trotzdem die Dampfdruckkurve positiv verläuft, erklärt sich leicht dadurch, daß wir es dabei mit einem System zweier assoziierter Komponenten zu tun haben. Den Verlauf einer solchen Kurve bestimmen im Falle des Auftretens einer Verbindung zwei inverse Einflüsse: Zerfall der assoziierten Komponenten einerseits, Komplexbildung anderseits. Bei den verschiedenen Eigenschaftskurven kann nun einmal der eine, das andere Mal der

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 97 ff.; 1912.

[2]) Kohnstamm, Ber. **16**, 2976; 1883 und Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 266; 1897.

andere Einfluß superponieren, so daß die eine Eigenschaftskurve den für Zerfall von Komplexen typischen Verlauf zeigt (in diesem Fall die Dampfdruckkurve), die Kurve einer anderen Eigenschaft aber (in diesem Fall die Reibungskurve) den für Bildung von Komplexen typischen Verlauf aufweist. Es ist aber auch der umgekehrte Fall denkbar, daß bei Auftreten von Komplexbildung die Kurve der inneren Reibung negativen Verlauf zeigt, und es ist mir und meinen Mitarbeitern gelungen, einen solchen Fall beim System Dimethylanilin-m-Kresol aufzufinden[1]). Hier sprechen alle Anzeichen für die Existenz einer Verbindung in dem flüssigen Gemisch. Die eine Komponente m-Kresol ist assoziiert, und der in der Mischung neben der Bildung einer Verbindung erfolgende Zerfall der assoziierten Moleküle einer Komponente superponiert bei der Kurve der inneren Reibung bei gewöhnlicher Temperatur, so daß sie z. B. bei 9° negativen Verlauf der Richtung zeigt. Wie wir bereits gesehen haben, ändert sich mit der Temperatur oft das gegenseitige Verhältnis inverser Einflüsse auf eine Eigenschaft, und so ist es nicht verwunderlich, wenn wir bei höheren Temperaturen in besagtem System Dimethylanilin-m-Kresol finden, daß der der Bildung einer Verbindung entsprechende positive Typus wenigstens auf der kresolreichen Seite zum Ausdruck kommt. Nebenstehende Fig. 62 zeigt ganz deutlich den Uebergang vom negativen Verlauf bei 9° über den einen Inflexionspunkt zeigenden Verlauf der Reibungskurve bei einer Temperatur von 55° zum deutlich positiv-negativen Verlauf bei 111°. Fassen wir das bisher Gesagte zusammen, so dürfen wir sagen, daß die Reibungskurven bei normalem Verhalten wohl additiv sein, anderseits aber auch nicht unerhebliche Abweichungen in negativem Sinne aufweisen können. Dieser verschiedene Typus kann auch bei ein und demselben System je nach der Wahl der Temperaturbedingungen auftreten. So haben wir beobachtet, daß z. B., bezogen auf Molbrüche, die inneren Reibungskurven bei 12° additiv sind bei den als annähernd normal sich verhaltenden Systemen

p-Xylol-m-Xylol
und p-Xylol-o-Xylol,

während sie bei 64° negativ sind. Am Beispiel Ameisensäure-Essigsäure haben wir gesehen, daß auch infolge Kompensation inverser Einflüsse additiver Verlauf der Reibungskurve zu beobachten ist, bei einem System also, wo schon auf Grund des Charakters der

[1]) R. Kremann und Schniderschitsch, Monatsh. f. Chem. 37, 1; 1916.

reinen Komponenten als solcher durchaus nicht auf normales Verhalten normaler Komponenten geschlossen werden darf.

So könnten wir schließen, daß negativer Verlauf der Kurven der inneren Reibung bei normalem Verhalten normaler Komponenten das Typische ist, indem gewissermaßen eine gegenseitige Verminderung der inneren Reibung bei Anwesenheit zweier verschiedener Molekülgattungen eintritt. Dolezalek und Schulze haben bereits darauf hingewiesen, daß die innere Reibung eine gegenseitige Eigenschaft sei (siehe weiter unten). Jedenfalls ist diese gegenseitige Beeinflussung der inneren Reibung in Flüssigkeitsgemischen zurückzuführen auf die gegenseitige Beeinflussung der van der Waalsschen Konstanten. Daß zwischen diesen und der inneren Reibung ein Zusammenhang besteht, hat Batschinski[1]) gezeigt. Zwischen der Viskosität η und dem spezifischen Volumen v gilt nach Verfasser die Beziehung

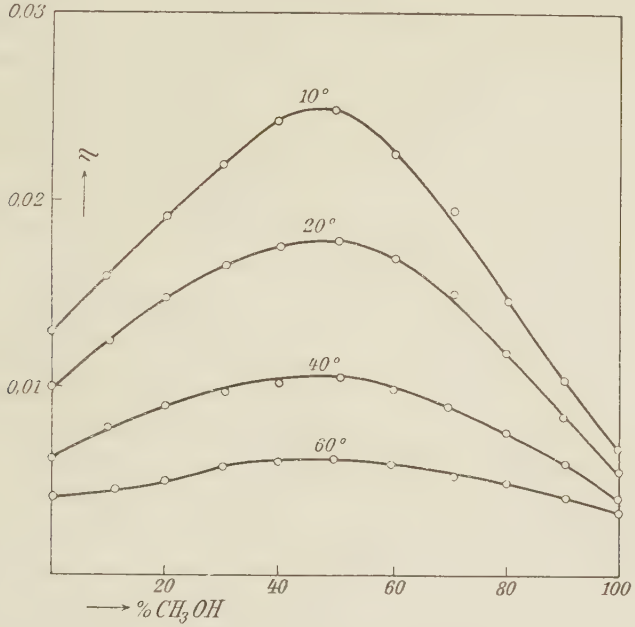
$$\eta = \frac{c}{v - \omega},$$

wo c und ω für die gegebene Flüssigkeit charakteristische Konstanten sind. ω beträgt ungefähr 0,307 des kritischen Volumens, ist also nahe gleich b der van der Waalsschen Gleichung, während c aller Wahrscheinlichkeit nach der Quadratwurzel aus der spezifischen Molekularattraktion a proportional ist. Es wird also auf diese gegenseitige Beeinflussung Rücksicht zu nehmen sein. In verschiedenen Fällen kann dieselbe eine verschiedene sein, so daß sie einmal kaum ins Gewicht fällt und innerhalb der experimentellen Fehler additiver Verlauf der Reibungskurve beobachtet wird, das andere Mal negativer Verlauf auftreten kann. Anderseits ist es auch nicht undenkbar, daß die innere Reibung auf Komplexbildung in so kleinem Betrag, daß sie mit Hilfe anderer Methoden kaum erschlossen werden kann, in einzelnen Fällen so erheblich anspricht, daß positive Abweichungen hervorgerufen werden, die mit den normalen negativen Abweichungen bei bestimmten Temperaturen zu einer additiven Kompensationskurve führen. Gleichwohl könnte natürlich in anderen Fällen trotzdem die Reibungskurve negativ bleiben, wie es z. B. der Fall ist bei einzelnen Systemen zweier Ester, für die wir aus der negativen Abweichung der Wärmetönung auf geringe Komplexbildung geschlossen hatten. Daß erheblich starke negative Abweichungen von dem leicht negativen Verlauf, der auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten vorliegen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 643 ff.; 1913.

kann, auf Dissoziation komplexer Moleküle in der Mischung hindeuten, ist aus dem Obenerwähnten klar. Anderseits werden wir aus stark positiven Abweichungen auf Bildung von Verbindungen schließen dürfen, während nach Früherem umgekehrt aus dem Fehlen solcher durchaus noch nicht die Nichtexistenz binärer Komplexe (Verbindungen) anzunehmen ist. Liegen bei einem System zwei inverse Einflüsse vor, so ist es klar, daß je nach der Wahl der Temperaturbedingungen dieser oder jener Typus der Reibungskurve vorherrschen kann. Keines-

Fig. 63.



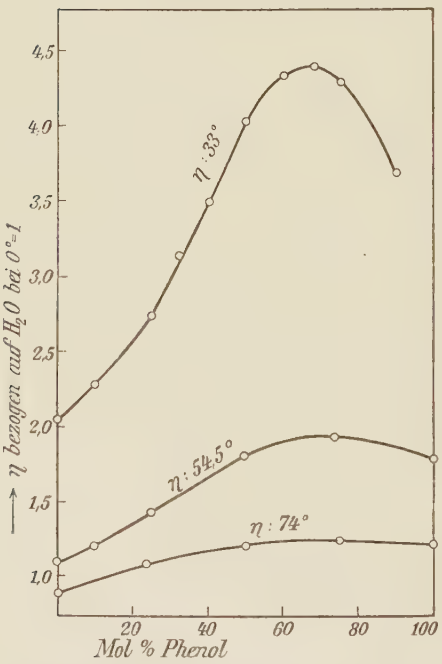
falls aber scheint es erlaubt, aus der Lage maximaler Diskontinuitätspunkte in den Viskositätskurven Formeln für Verbindungen abzuleiten, ein Verfahren, das bereits S. 57 ff. gebrandmarkt wurde.

So sind für das System $CH_3 \cdot OH - H_2O$ nach Varenne und Godefroy[1]) Hydrate mit 1, 2, 3, 5, 8 resp. 20 Mol Wasser erschlossen worden, dagegen nach Dunstan[2]) nur die Di- und Trihydrate. In ähnlicher Weise sind vier Hydrate von Azeton[3]) und

[1]) C. r. **138**, 990; 1904.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 595; 1903.
[3]) Varenne und Godefroy, C. r. **138**, 992; 1904.

sieben von Aethylalkohol auf Grund der gleichen Beweisführung behauptet worden [1]). Daß diese Diskontinuitätspunkte in den genannten Viskositätskurven rein imaginär und durch experimentelle Irrtümer veranlaßt sind, geht klar aus einer Betrachtung der Getmannschen Viskositätskurven des Systems Methylalkohol-Wasser bei verschiedenen Temperaturen hervor, die in Fig. 63 dargestellt sind. Washburn hat bereits darauf hingewiesen, daß die Reibungskurven bei allen Temperaturen stetigen positiven, durch ein Maximum gehenden Verlauf zeigen. Da das Auftreten und die Lage solcher Maxima gleichfalls durch die obenerwähnten inversen Einflüsse bedingt sein kann, scheint es auch unerlaubt, die Lage des Maximums von inneren Reibungskurven mit der Zusammensetzung von Komplexen in den betreffenden Flüssigkeitsgemischen zu identifizieren. So liegt z. B. das Maximum der inneren Reibung beim System Phenol-Anilin bei ca. 70 Molprozent Phenol, während in dem System zweifelsohne eine äquimolare Verbindung existiert (cf. Fig. 64).

Fig. 64.



Die Unhaltbarkeit solcher Schlüsse geht schon unter anderem aus dem Umstande hervor, daß das Maximum sich unter dem Einfluß der Temperatur verschiebt, und zwar oft nach der Seite der viskoseren Flüssigkeit [2]), bei den Azeton-Chloroformgemischen z. B. nach der Seite des Chloroforms. Es ist möglich, daß das Maximum der inneren Reibung mit der Zusammensetzung der allfälligen Verbindung zusammenfällt, aber keine Notwendigkeit. Es wird das nur dann der Fall

[1]) Varenne und Godefroy, C. r. **137**, 1993; 1903 und Dunstan, Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 595; 1903. Ferner Gaillard, Journ. Chim. pharm. **6**, 26, 481; 1907.

[2]) Ein Minimum scheint sich in der Regel nach der Seite des Stoffes mit kleiner Viskosität zu verschieben.

sein, wenn die Verbindung mit solch erheblichen Konzentrationsbeträgen in den Mischungen vorhanden ist, daß der ihr infolge Vergrößerung der Moleküle zukommende erheblich größere Wert der inneren Reibung bedingungslos superponiert. Es wird dies der Fall sein, wenn in der flüssigen Mischung, die der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, die Konzentration der Dissoziationsprodukte der Verbindung relativ klein ist gegenüber der der Verbindung, vielleicht praktisch Null, umgekehrt also, wie in den meisten bisher diskutierten Fällen. In solchen Fällen beobachtet man einen ganz besonderen, von Kurnakow und seinen Mitarbeitern gefundenen Typus der Kurven der inneren Reibung. Hierher gehören vor allen die Systeme aus Senfölen und Aminen. Die Mischung dieser Stoffe ist, wie die Verfasser betonen, mit einer „kolossalen" Mischungswärme verbunden.

Hierher gehören die Systeme [1]):

Allylsenföl-Pyridin [2])	Aethylenoxyd-Wasser [3])
„ -Methylanilin [3])	Amylen-Brom [3])
„ -Anilin [6])	Symmetr. Azetylendibromid-Brom [3])
Phenylsenföl-Diäthylamin [3])	Phenylazetylen-Brom [4])
Aethylsenföl-Piperidin [3])	Aethyläther-Brom [5])

Den in genannten Systemen vorliegenden Typus charakterisiert Fig. 65, in der die Reibungskurve des Systems Allylsenföl-Piperidin bei drei Temperaturen dargestellt ist.

Das Reibungsdiagramm besteht aus zwei Aesten, die bei der Zusammensetzung der Verbindung einen scharfen Schnittpunkt zeigen, der bei Temperaturänderung seine Konzentrationslage beibehält im Gegensatz zu den bisher besprochenen Maxima der Reibungskurven. Kurnakow unterscheidet erstere als irrationale, letztere als rationale Maxima. Während bei ersteren im Maximum die Kurve der inneren Reibung nur eine Tangente hat, die der Konzentrationsachse parallel ist, gehen im letzteren Falle durch den maximalen Punkt zwei Tangenten, die sich unter einem bestimmten Winkel schneiden. Ich möchte

---

[1]) Die Konzentration ist in Molprozent angegeben.

[2]) Kurnakow, Journ. d. russ. chem. Ges. **42**, 1334; 1910.

[3]) N. Kurnakow und S. Žemčuzny, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 481.

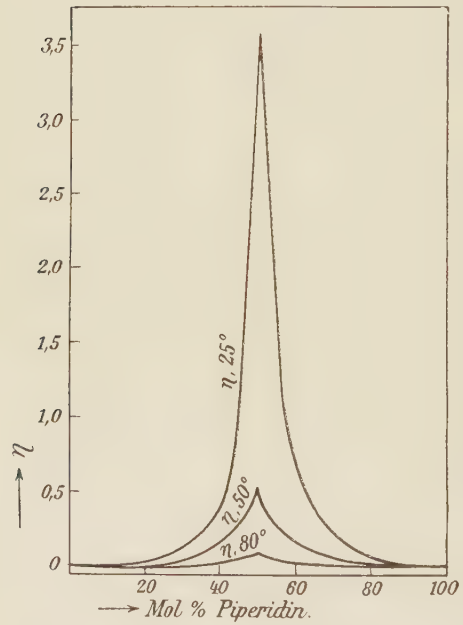
[4]) N. Kurnakow und M. Holzmann, Journ. d. russ. chem. Ges. **43**, 1505; 1913.

[5]) N. Kurnakow und P. Anisimow, ibid. **44**, 1005; 1912.

[6]) N. Kurnakow und J. Krojat, Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 401—413.

keine grundsätzliche Unterscheidung in beiden Fällen annehmen und in letzterwähntem Typus vielmehr einen Grenzfall sehen, bei dem die Dissoziation der flüssigen Verbindung nur unmeßbar klein ist gegenüber den ersterwähnten Fällen, wo infolge der Dissoziation der Verbindung und des Ueberschusses der Dissoziationsprodukte eine Abflachung eintritt, ähnlich wie es der Fall ist beim Schmelzpunktmaximum einer homogen unter Dissoziation schmelzenden Verbindung, wo mit steigender Dissoziation das Maximum sich immer mehr abflacht und im Falle praktisch undissoziierten Schmelzens der Verbindung scheinbar ein scharfer Schnitt zweier Kurven resultiert, wie es z. B. der Fall ist bei der Verbindung JCl.

Fig. 65.



So ergeben sich Uebergänge zwischen beiden Typen, indem z. B. die Reibungskurve von H_2SO_4-H_2O bei der Zusammensetzung des Hydrates $H_2SO_4H_2O$ bei 0° nahezu einen scharfen Schnitt zweier Aeste zeigt, während mit steigender Temperatur das Maximum sich immer mehr infolge der steigenden Dissoziation des Hydrates mit steigender Temperatur abflacht. Man hat übrigens öfter die Abflachung des Maximums der Reibungskurve mit steigender Temperatur (cf. Fig. 63 und 64) auf den mit steigender Temperatur immer stärker hervortretenden Zerfall der Verbindung zurückgeführt und den Schluß gezogen, daß bei Temperaturen, bei denen schließlich additives Verhalten zu beobachten ist, der Zerfall der Verbindung ein praktisch vollständiger ist.

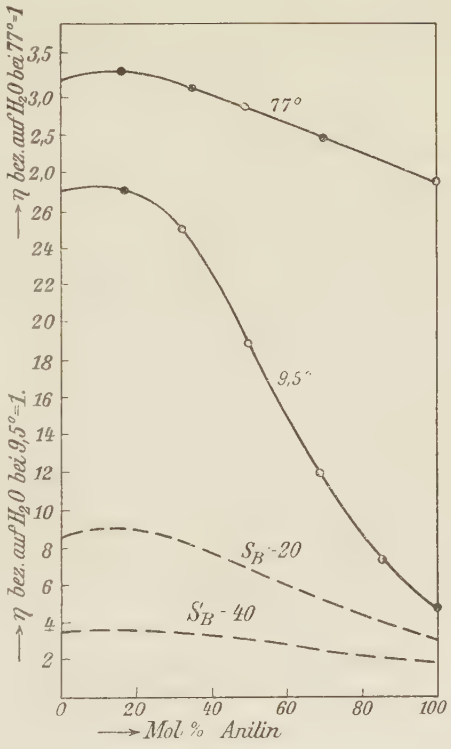
Im besonderen hat z. B. Beck [1]) für die äquimolaren Mischungen der Systeme:

p-Toluidin-Phenol,
p-Toluidin-α-Naphtol,
α-Naphtylamin-Phenol

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 425.

gezeigt, daß die bei tiefer Temperatur vom additiven Verhalten beobachtete Abweichung mit steigender Temperatur immer kleiner wird, die innere Reibung dem additiven Verhalten sich nähert, und dies auf Zerfall der Verbindung zurückgeführt. In gleichem Sinne haben auch Verfasser und R. Ehrlich die Abflachung der Maxima der Reibungskurve in den von ihnen untersuchten Systemen gedeutet. Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß der Zerfall einer Verbindung sich in diesem oben beschriebenen Sinne mit dem Verlauf der Reibungskurve ändert. Dafür spricht vor allem der Umstand, daß eine Abflachung des Maximums der Reibungskurve auch bei isothermer Betrachtung eintritt, wenn wir die Dissoziation der Verbindung durch Zugabe eines dritten inerten Stoffes steigern[1]). Fig. 66 zeigt in den voll ausgezeichneten Linien die Reibungskurven des binären Systems m-Kresol-Anilin bei 9,5 und 77°. Auch hier erfolgt also mit steigender Temperatur eine Abflachung des Maximums. Die gestrichelten Kurven $S_B = 20$ und $S_B = 40$ entsprechen einem Schnitt durch die ternäre Reibungsfläche des Systems m-Kresol-o-Toluidin-Benzol bei einem konstanten Gehalt von 20 bzw. 40 Molprozent Benzol.

Fig. 66.



Man sieht, daß die Abflachung des Maximums infolge isothermen Zerfalles der Verbindung m-Kresol-Anilin durch isotherme Verdünnung des Systems mit Benzol eine ganz ähnliche ist, wie die durch Temperatursteigerung hervorgerufene. Es ist anderseits interessant, wie empfindlich die Reibungskurve auf die steigende Dissoziation anspricht. Beim Schmelzpunkt der Verbindung bei — 14° beträgt der Dissoziationsgrad der Verbindung,

[1]) R. Kremann und V. Borjanovics, Monatsh. f. Chem. **37**, 59; 1916.

also entsprechend einer äquimolaren Mischung, rund 10 %. Nimmt man für 9,5 ° denselben Dissoziationsgrad an, so läßt sich berechnen, daß in Mischungen von 50 % äquimolarer Mischung und 50 % Benzol der Dissoziationsgrad 13,5 %, in Mischungen von 25 Molprozent äquimolarer Mischung und 75 Molprozent Benzol 18 % beträgt. Die Dissoziation der Verbindung nimmt also mit steigendem Benzolgehalt zuerst relativ langsam ab. Erst in einer Mischung der Zusammensetzung 0,11 Verbindung, 99,89 Benzol würde der Dissoziationsgrad rund 90 % betragen. Gleichwohl beobachtet man in Mischungen mit bloß 20 % Benzol, Kurve $S_B = 20$ in Fig. 66, wo also der Dissoziationsgrad zwischen 10 und 13 % liegt, eine Abflachung angenähert derselben Intensität, wie sie bei 77 ° beobachtet wird. Natürlich spielt auch hier die Dissoziation der assoziierten Moleküle der Komponenten mit eine Rolle. Wir dürfen aber sagen, daß eine Verdünnung des Systems mit 20 Molprozent Benzol etwa ebenso intensiv wirkt, wie eine Temperatursteigerung auf etwa 77 °.

Ebenso läßt sich zeigen, daß die bei 9 ° negative Reibungskurve des Systems m-Kresol-Dimethylanilin durch isotherme Verdünnung mit etwa 77 % Benzol bei dieser Temperatur in eine positiv-negative Kurve etwa von gleichem Habitus umschlägt, wie sie infolge von Temperatursteigerung auf 111 ° erzielt wird[1]).

Ein gleichsinniger Einfluß der Aenderung der Abweichungen vom additiven Verhalten wie durch Temperatursteigerung ist aber auch ohne Zerfall einer Verbindung denkbar, infolge erheblicher Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Eigenschaften der reinen Komponenten als solcher, worauf, wie bereits auf S. 12 erwähnt, Drucker hingewiesen hat.

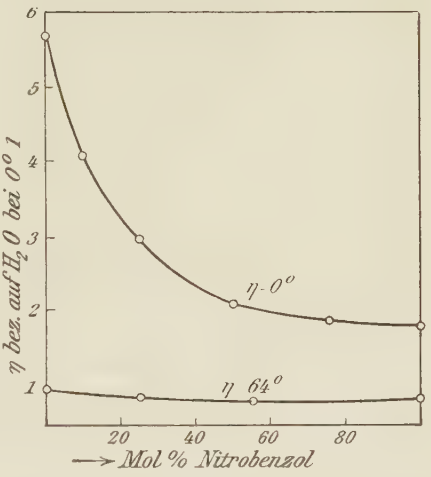
Außerdem ist es noch wahrscheinlich, daß die Aenderung der vielleicht ungeeignet gewählten äußeren Bedingungen, — isotherme Betrachtung, die auf Zerfall von Verbindungen zurückzuführende Verminderung der Abweichung vom additiven Verhalten teils gleichsinnig, teils ungleichsinnig beeinflussen.

So beobachtet man eine starke Verminderung der Abweichungen vom additiven Verhalten bei den von Kurnakow untersuchten Systemen mit steigender Temperatur bereits in so kleinen Temperaturintervallen (cf. Fig. 65), in denen bei so stabilen Verbindungen eine derartig erhebliche Abnahme der Konzentration der Verbindung nicht anzu-

[1]) R. Kremann und N. Schniderschitsch, Monatsh. f. Chem. **37**, 1; 1916.

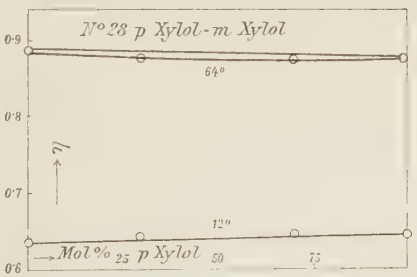
nehmen ist, daß diese allein die Abnahme der maximalen Abweichung vom additiven Verhalten verursachen könnte. Anderseits zeigt der Fall m-Kresol-Dimethylanilin, daß gerade die positive Abweichung vom additiven Verhalten innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles mit steigender Temperatur größer wird. Der Schluß auf Erhöhung der Konzentration der Verbindung mit steigender Temperatur ist gewiß unzutreffend, da er die Annahme einer endothermen Verbindung voraussetzen würde, was im Hinblick auf die gemessene Mischungswärme sowie die gleichsinnige Wirkung von Benzolzusatz und Temperatursteigerung unzutreffend wäre. Hier handelt es sich eben um die Konkurrenz zweier inverser Einflüsse, von denen je nach den Temperaturbedingungen der eine oder der andere superponiert.

Fig. 67.



Bei negativen Reibungskurven von Systemen, in denen isothermer Zerfall assoziierter exothermer Komplexe besonders erhebliche, negative Abweichungen hervorruft, müssen die negativen Abweichungen mit steigender Temperatur kleiner werden, da ja die Konzentration der assoziierten Moleküle der reinen Komponenten mit steigender Temperatur kleiner wird. Dies zeigt sich an dem von Verfasser und Ehrlich untersuchten System Anilin-Nitrobenzol (cf. Fig. 67). Aber auch hier können gleichsinnig wirkende Aenderungen der äußeren Versuchsbedingungen eine Rolle spielen. Dies zeigt sich im besonderen bei den Reibungskurven der annähernd sich normal verhaltenden Systeme

Fig. 68.



p-Xylol-m-Xylol,
p-Xylol-o-Xylol,

die bei 12° additiv, bei 64° jedoch deutlich negativ sind (cf. Fig. 68). in Fällen, bei denen man Aenderung der Molekülzahl infolge chemischer Reaktion der Komponenten nur in ganz untergeordnetem Maße annehmen kann. Die Erklärung, daß eben die innere Reibung auf die geringsten derartigen Aenderungen anspricht, wo andere Methoden versagen, scheint mir im Hinblick auf die obigen Darlegungen über den Einfluß der äußeren Versuchsbedingungen etwas gewagt. Daß diese bei Aufnahme isothermer Reibungskurven von einschneidender Bedeutung sind, zeigen übrigens auch die Versuche von Herz[1]), der bei drei Systemen mit chemisch ganz ähnlichen Komponenten ganz verschiedene Typen der Reibungskurven beobachtet hat. Es scheint eben die Wahl des Vergleiches isothermer Reibungskurven nicht ganz glücklich und nur deshalb bevorzugt worden zu sein, abgesehen von der Einfachheit, weil in den zunächst untersuchten Fällen in den gewählten Temperaturintervallen die oben erwähnten Regelmäßigkeiten zufällig zu Recht bestehen. Es hat denn auch anderseits nicht an Versuchen gefehlt, statt isothermer Reibungskurven die inneren Reibungen der einzelnen Mischungen bei verschiedenen bestimmten, diesen entsprechenden ausgezeichneten Temperaturen zu vergleichen. So hat beispielsweise Findlay[2]) die Reibungskurven nachstehender Mischungen bei den Siedepunkten, also beim Dampfdruck einer Atmosphäre untersucht und fand für die untersuchten Systeme die folgenden Typen von Reibungskurven:

System	Siedepunktkurve	Reibungskurve
Benzol-Tetrachlorkohlenstoff	leicht negat. ohne Minim.	negat. ohne Minim.
Benzol-Aethylalkohol	negativ mit Minimum	negativ-positiv mit zwei Inflexionspunkten bei 15 u. 65% Aethylalkohol
Chloroform-Azeton	positiv mit Maximum	negativ ohne Minimum
Methylalkohol-Benzol	negativ mit Minimum	positiv mit Maximum
Chloroform-Aethylalkohol	negativ mit Minimum	Inflexionspunkt bei ca. 18%, Maxim. bei ca. 60%
Tetrachlorkohlenstoff-Aethylalkohol	negativ mit Minimum	positiv mit Maximum

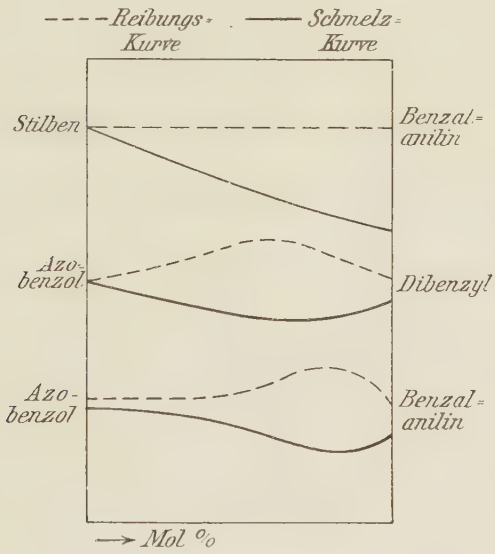
Ein direkter Zusammenhang zwischen der Siedepunkts- und Reibungskurve scheint nicht gegeben; ja die beim Vergleich isothermer Reibungskurven beobachteten Regelmäßigkeiten scheinen hier eher

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 589; 1913.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 203; 1909.

noch mehr verwischt, so daß der Vergleich der Reibung der einzelnen Mischung bei ihren jeweiligen Siedepunkten keinen Fortschritt im Hinblick auf die Verwendung der Reibungskurve zur Erforschung der molekularen Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische bedeutet. Das gleiche gilt für die Reibungskurven von Systemen, deren Komponenten isomorphe Gemische bilden, wo Beck[1]) als Vergleichstemperatur die um 1^0 vermehrte Schmelztemperatur der jeweiligen Mischung wählt. Bei den Systemen:

Stilben-Azobenzol,
Stilben-Dibenzyl,
Stilben-Benzalanilin,

Fig. 69.



wo die Schmelzlinien gerade sind, ist die Reibungskurve gerade. In den Systemen:

Azobenzol-Dibenzyl,
Azobenzol-Benzalanilin,
Benzalanilin-Benzylanilin,

wo die Schmelzlinien ein Minimum zeigen, erweist sich die Reibungskurve als ein nahezu direktes Spiegelbild der Schmelzlinie, indem sie ein Maximum aufweist, wie Fig. 69 es illustriert. Dieses

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 662; 1909.

Verhalten ist ganz verständlich, wenn man bedenkt, daß in solchen Kurven vor allem der Einfluß der Temperatur sich widerspiegelt. Dort, wo die Beobachtungstemperatur eine lineare Funktion der Konzentration ist, ist es auch die innere Reibung, dort, wo die Schmelzlinie, also die Beobachtungstemperatur, durch ein Minimum geht, muß die innere Reibung ein Maximum aufweisen, da hier die innere Reibung eben bei viel tieferer Temperatur gemessen wird, als z. B. die der Komponenten.

In den Untersuchungen von Findlay und Beck scheint mir vor allem der Temperatureinfluß superponierend die Gestalt der Reibungskurve zu bestimmen. Wenn wir von der Betrachtung isothermer Reibungskurven abgehen, so scheint es mir wohl am richtigsten, die Temperatur zu wählen, die für die einzelnen Konzentrationen aus der Mischungsregel folgt, wenn wir für die Komponenten die Temperaturen einsetzen, bei denen die Komponenten gleiche Neigung der Temperaturkurven aufweisen, denn bei solchen Temperaturen scheint der additive Charakter der inneren Reibung am meisten vorzuherrschen.

5. Andere Mischungsformeln.

In dem Bestreben, einen additiven Ausdruck für die innere Reibung oder eine geeignete Funktion derselben zu finden, haben verschiedene Forscher verschiedene Formeln für die Berechnung der inneren Reibung binärer Gemische gegeben, ohne daß wir in den meisten Fällen irgendeiner derselben einen besonderen Vorzug geben dürften, indem keine einen allgemeinen Ausdruck darstellt, sondern nur je in einzelnen Fällen zutrifft.

Wie Dunstan[1]) ausführt, haben die einfachen Mischungsregeln, welche von Zeit zu Zeit vorgeschlagen worden sind, deshalb zu keinem Resultat geführt, weil in keiner derartigen Regel auf die chemische Wechselwirkung Rücksicht genommen worden war. Ich füge bei, daß auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten die gegenseitige Wechselwirkung der Komponenten in Rücksicht zu ziehen ist.

Lees[2]) geht vom allgemeinen Satz $F = \eta \frac{dv}{dx}$ aus und leitet die Beziehung ab:

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 370; 1906.
[2]) Philos. Mag. **6**, 1, **123**, 1906.

$$\frac{1}{\eta} = \frac{v_1}{\eta_1} + \frac{v_2}{\eta_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

wo η die innere Reibung des Gemisches bedeutet, von welchem 1 ccm v_1 ccm einer Flüssigkeit mit der Reibung η_1 und v_2 ccm einer Flüssigkeit mit der Reibung η_2 enthält. Hier ist bereits der reziproke Wert der Reibungskoeffizienten — die Fluidität — in der Mischungsformel angesetzt. An weiteren Mischungsformeln für die innere Reibung schlägt Verfasser vor:

$$\eta = v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

oder

$$\log \eta = v_1 \log \eta_1 + v_2 \log \eta_2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

Letztere Beziehung ist mit dem für Salzlösungen aufgestellten Gesetz von Arrhenius identisch. Eine ihr entsprechende analoge Auffassung vertritt J. Kendall[1]), der meint, daß die Formel:

$$\eta = \eta_1^{n_1} \cdot \eta_2^{n_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

(n_1 und n_2 die Molekularkonzentrationen der Komponenten) allen anderen vorgeschlagenen Formeln überlegen ist, daß also die charakteristische Eigenschaft binärer Flüssigkeitsgemische weder die Fluidität noch die Viskosität, sondern der Logarithmus dieser Eigenschaften sei. Gegen diese Auffassung wendet sich E. C. Bingham[2]).

Die Abweichungen der beobachteten und der nach Formel 8 berechneten Werte sind, wie Dunstan an den folgenden Beispielen (Tab. 29) zeigte, ganz erheblich, so daß diese Regeln nur angenähert Gültigkeit haben.

Tabelle 29.

Stoffpaar	Mischungsverhältnis in %	η beobachtet	η berechnet
CCl_4-C_6H_6[3])	43,8 C_6H_5	0,00456	0,00470
$C_6H_5NO_2$-C_6H_6[3])	37,6 $C_6H_5NO_2$	0,001017	0,001277
$CHCl_3$-CS_2[4])	48,1 CS_2	0,004629	0,00489

Lees schlägt als genauere Beziehung vor:

$$\eta^n = v_1 \eta_1^n + v_2 \eta_2^n \quad \ldots \ldots \ldots \quad (11)$$

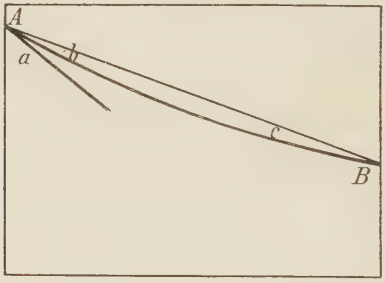
[1]) Meddelanden K. Wetensk. acad. Nobelinst. 2, Nr. 25.
[2]) Journ. of Phys. Chem. **18**, 157—165; 1914.
[3]) Linnebarger, Amer. Journ. Scienc. **4**, 331; 1896.
[4]) Thorpe und Rodger, Journ. Chem. Soc. **75**, 360; 1897.

wo n für jedes Flüssigkeitspaar eine Konstante bedeutet. Für das System Aether-Alkohol ist $n = -11$ und die Uebereinstimmung eine gute:

% Aether 48,3 η berechnet 0,00538 η beobachtet 0,00537

Dunstan betont, daß aber hier von einer allgemeinen Mischungsregel insofern nicht gesprochen werden könne, als die Beziehung für jedes Flüssigkeitspaar besonders festgestellt werden müsse, es sich also um eine spezielle Interpolationsformel handelt. Einige Regelmäßigkeit konnte Dunstan jedoch für die binären Reibungskurven — es wurden nur negative zum Vergleich herangezogen — auffinden. Bedeutet in Fig. 70 AB die Viskositätskurve der Stoffe A und B mit den inneren Reibungen η_1 und η_2 und sei a der Winkel zwischen der Tangente bei A und der Viskositätsachse, und stellen b und c die Depressionswinkel vor, durch welche die Wirkung von B auf A

Fig. 70.



und A auf B gemessen wird, so gilt für Winkel a in ein und demselben Lösungsmittel die Beziehung

$$(\text{Molgewicht}) \times (\sphericalangle \text{a}) = \text{konst.} = \text{K} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Für Lösungen in Benzol z. B. ist die Konstante $K = 8$. Innerhalb der binären Systeme gilt die Beziehung

$$\frac{\text{Molgewicht von}}{\text{Molgewicht von}} \cdot \frac{\text{A} \cdot \sphericalangle \text{c}}{\text{B} \cdot \sphericalangle \text{b}} = \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Die aus vorhergehendem genügend deutlich erkennbare Tatsache, daß für die Berechnung der Viskosität von Mischungen die verschiedenen Formeln, in denen teilweise die Viskositäten, teilweise ihre reziproken Werte, die Fluiditäten, additiv angesetzt sind, wohl imstande sein werden, die Verhältnisse in Gemischen darzustellen, bei denen die eine Komponente im Ueberschuß ist (verdünnte Lösungen), daß aber bei konzentrierten Lösungen ein linearer Ansatz nicht genügen

kann, haben ganz klar Dolezalek und Schulze[1]) ausgesprochen. Diese Autoren betonen, daß die innere Reibung eine gegenseitige Eigenschaft ist. Der Ausdruck für die Mischungsregel müsse zum mindesten quadratisch sein. Ferner sei bei der inneren Reibung nicht ausschlaggebend, welche Mengen der beiden Komponenten in 1 g Mischung vorhanden sind, sondern vielmehr die innere Raumerfüllung der Komponenten. Bei normalem Verhalten der Komponenten gilt:

$$\eta = \eta_1 V_1^2 + \eta_2 V_2^2 + 2\eta_x V_1 \cdot V_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

wo η die Reibung der Mischung, η_1 und η_2 die Reibung der Komponenten, V_1 und V_2 die Volumina in 1 cm Mischung und η_x die gegenseitige Reibung der beiden Komponenten bedeuten. Verfasser schreiben nun:

$$\eta_x = \sqrt{\eta_1 \cdot \eta_2} \quad . \quad (15)$$

dann gilt:

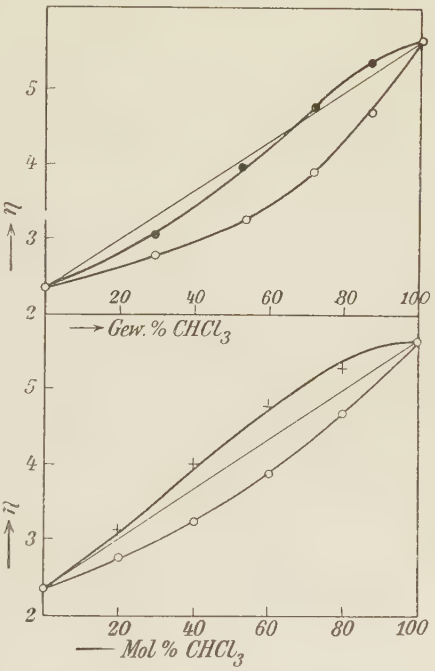
$$\eta = (\sqrt{\eta_1} \cdot V_1 + \sqrt{\eta_2} \cdot V_2)^2 \quad . \quad (16)$$

Liegt eine Verbindung vor, so ändert sich der Ausdruck in:

$$\eta = (\sqrt{\eta_1} \cdot V_1 + \sqrt{\eta_y} \cdot V_y + \sqrt{\eta_2} \cdot V_2)^2 \quad . \quad (17)$$

wo η_y die innere Reibung und V_y das Volumen der Verbindung bedeuten.

Fig. 71.



Verfasser prüfen ihre Beziehungen im besonderen am Fall Aether-Chloroform. Trägt man die innere Reibung des Gemisches als Funktion der Gewichtsbrüche auf, so erhält man nach Thorpe und Rodger[2]) bei 20° negativ-positiven Verlauf, der auch von Mühlbein[3]) bei 30 und 0° bestätigt wurde (Punkte mit ● im oberen Teil der Fig. 71). Beim Uebergang zu Molbrüchen ist die Kurve über

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 45; 1913.
[2]) Journ. Chem. Soc. **71**, 373; 1897.
[3]) Diss. Cöthen 1901.

das ganze Gebiet der Konzentration positiv und weist nur einen Inflexionspunkt auf (Punkte mit + im unteren Teil der Fig. 71). Nach dem oben Gesagten dürfen wir hier auf Grund des Verlaufes der Reibungskurve die Annahme einer Verbindung voraussetzen, deren Existenz einwandfrei auch auf Grund anderer Methoden erwiesen wurde. Für den Fall, daß keine Verbindung vorläge, würde die innere Reibung, nach Formel 16 berechnet, den durch ○ markierten Verlauf nehmen (cf. Tab. 30). Es ist also auf Grund der Dolezalekschen Formel bei normalem Verhalten normaler Komponenten negativer Verlauf der Reibungskurve denkbar. Nach oben Gesagtem würde dies mit den experimentellen Daten im besten Einklang stehen. Um die Dolezaleksche Formel 16 allgemein anwendbar zu machen, müßten wir den Ausdruck für η_x (15) verändern in

$$\eta_x = \sqrt{\eta_1 \eta_2} \pm C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

der besagen würde, daß die gegenseitige Beeinflussung der Reibung bei verschiedenen Systemen verschieden sein kann, ja gegebenenfalls sich Null nähert. In solchen Fällen also würde Additivität innerhalb der experimentellen Fehlergrenze zu erwarten sein. Da bei normalem Verhalten normaler Komponenten sowohl additiver als negativer Verlauf beobachtet wurde, scheint es mir, daß eine solche Verallgemeinerung der Dolezalekschen Formel das Richtige trifft. Im Falle Azeton-Chloroform, wo eine Verbindung vorliegt, deren wahre Molbrüche in der Mischung mit einiger Annäherung bekannt sind, ist Formel 17 anzuwenden. Die nach Formel 17 unter der Annahme, daß für die innere Reibung der Verbindung η_y rund gleich $5{,}3 \cdot 10^3$ gesetzt wird, berechneten Werte von η sind in der vorletzten Spalte der folgenden Tabelle mitgeteilt

Tabelle 30.

x $CHCl_3$	g $CHCl_3$	V_1	Vy	V_2	$\eta \cdot 10^3$ gemessen	$\eta \cdot 10^3$ berechnet nach (17)	$\eta \cdot 10^3$ berechnet nach (16)
					+ in Fig. 71		° in Fig. 71
0	—	1,000	0,000	0,000	2,35	2,35	—
0,2	0,287	0,698	0,253	0,050	3,05	3,10	2,8
0,4	0,520	0,407	0,450	0,143	3,95	4,00	3,25
0,6	0,718	0,194	0,473	0,332	4,75	4,75	3,9
0,8	0,875	0,0753	0,295	0,630	5,37	5,26	4,7
1,0	1,000	0,000	0,000	1,000	5,64	5,64	—

und in Fig. 71 mit + eingezeichnet. Wie man sieht, fallen die so berechneten Werte von η mit den experimentell ermittelten zusammen. In ganz ähnlichem Sinne, daß sich die innere Reibung binärer Gemische infolge gegenseitiger Beeinflussung der Reibung der Komponenten im allgemeinen nicht durch eine einfache Mischungsformel ausdrücken läßt, haben sich neuerdings auch A. Ssachanow und N. Rjachowski [1]) ausgesprochen. Diese Autoren betonen mit Recht, daß die Viskosität von Flüssigkeiten im engsten Zusammenhang steht mit der Konstante a der van der Waalsschen Gleichung [2]).

Verfasser nehmen für die innere Reibung eine analoge Beziehung an, wie wir sie für den Wert von a bei Flüssigkeitsgemischen auf S. 28 kennen gelernt haben, und kommen zur Beziehung:

$$\eta = \eta_1 (1-x)^2 + \eta_2 x^2 + 2\eta_{1,2} x(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

in der $\eta_{1,2} = m \cdot \sqrt{\eta_1 \eta_2}$ zu setzen ist, wo im einfachsten Fall $m = 1$ ist. Dann kommen wir zu einer mit der Dolezalek-Schulzeschen Formel (16) identischen.

Allgemein gilt also für η:

$$\eta = \eta_1 (1-x)^2 + \eta_2 x^2 + n \sqrt{\eta_1 \eta_2} x(1-x)^3) \quad . \quad . \quad (20)$$

Für n müssen bestimmte Werte 1,43 bis 2,08 eingeführt werden.

Verfasser fanden, daß die Gleichung vollends die experimentellen Tatsachen wiedergibt. Eine solche Gleichung macht es aber auch verständlich, warum bei normalem Verhalten normaler Komponenten die η-Kurve negativ werden kann. Anderseits ließe sich durch Zufügen eines Summengliedes $\pm Cx(1-x)$ zu 20 eine additive Mischungsregel finden.

Die Anwendbarkeit der Formel 20 erläutert die folgende Tabelle 31 auf S. 244.

Wie Verfasser ausführen, versagt die Formel bei abnorm hoher Viskosität und anomalem Temperaturkoeffizienten derselben der reinen Komponenten oder der Mischungen, wie es der Fall ist bei starker Assoziation einer Komponente (Verfasser führen das System Anilin-Aethylazetat an) und bei Bildung von Verbindungen in hoher Konzentration (Verfasser führen die von Kurnakow untersuchten Systeme

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 78—88 und Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 529—537; 1914.

[2]) Cf. Batschinski, Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 643; 1913.

[3]) $n = 1/2\ m$.

Tabelle 31.

Temp.	System	Molprozent	η gemessen	η berechnet	n
25°	Benzol-Chloroform	68,61 Chloroform	0,00557	0,00558	2,000
25°	Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform	84,37 Chloroform	0,00569	0,00568	1,779
25°	Benzol-Aether	72,48 Aether	0,00282	0,00272	1,430
25°	Nitrobenzol-Aethylazetat	82,47 Aethylazetat	0,00582	0,00566	1,581
0°	Benzol-Tetrachlorkohlenstoff	80,53 Benzol	0,00994	0,00996	2,076
0°	Methyljodid-Schwefelkohlenstoff	63,40 Schwefelkohlenstoff	0,00469	0,00468	1,842
0°	Benzol-Aethylenchlorid	70,00 Benzol	0,00835	0,00838	1,602
0°	Chloroform-Brombenzol	40,17 Brombenzol	0,01015	0,00976	2,000
0°	Chloroform-Phenetol	48,18 Phenetol	0,01183	0,001199	2,000
25°	Chloroform-Diphenyläther	81,70 Chloroform	0,00830	0,00810	1,564
0°	Aethyljodid-Phenetol	73,85 Phenetol	0,01405	0,01425	1,554

an). Hier müßten eben nach Dolezalek die Molbrüche eingesetzt werden, um Uebereinstimmung zu erzielen. Zweifelsohne ist diese Formel am besten geeignet, die Viskosität binärer Mischungen aus den Viskositäten der Komponenten abzuleiten.

6. Fluidität reiner Stoffe.

Wie bereits erwähnt wurde, ist in verschiedenen Formeln für die innere Reibung binärer Mischungen statt der inneren Reibung deren reziproker Wert, die Fluidität, eingesetzt worden. Der Grund hierfür lag darin, daß man annahm, daß die Additivität der Fluidität schärfer ausgeprägt ist, als die der inneren Reibung selbst.

Was die Beziehung zwischen Fluidität und Temperatur bei nicht assoziierten Flüssigkeiten anlangt, so läßt sie sich nach E. C. Bingham[1]) durch die Formel:

$$t_1 = A\Phi + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

ausdrücken, wo t die absolute Temperatur, Φ die Fluidität, A und C Konstanten bedeuten. Assoziierte Flüssigkeiten nähern sich erst bei höherer Temperatur dieser linearen Gleichung. Die wegen Assoziation zur Erreichung der Fluidität Φ nötige Temperatursteigerung ist t_2

[1]) Amer. Chem. Journ. **40**, 277; 1908.

$= k_2 - \frac{B}{\Phi}$. Die für assoziierte Flüssigkeiten gültige Formel erhält man durch Addition der Beziehungen für t_1 und t_2:

$$t = A\Phi - \frac{B}{\Phi} + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Sehr hoch assoziierte Flüssigkeiten machen die Einführung einer vierten Konstante nötig, so daß die Gleichung dann die Form:

$$t = A\Phi - \frac{B}{(\Phi + D)} + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

erhält.

Multipliziert man die Fluidität der nicht assoziierten Verbindungen bei ihren Siedepunkten mit einem Faktor derart, daß diese Verbindungen beim Siedepunkt ein und dieselbe Fluidität haben, so fällt für alle diese Substanzen stets die Kurve des Produkts der Fluidität dieses Faktors mit der bei derselben Temperatur beobachteten Dampfdruckkurve zusammen, eine Beziehung, die E. C. Bingham [1]) experimentell bestätigte. E. C. Bingham und J. P. Harrison [2]) weisen darauf hin, daß aus der Tatsache, daß die Fluiditäten nicht assoziierter Verbindungen homologer Reihen bei ihren Siedepunkten auf einer geraden Linie liegen, hervorgeht, daß diese Fluiditäten zum mindesten für nicht assoziierte Verbindungen additiv sind. Man erhält beim Vergleich verschiedener Temperaturen, bei denen für verschiedene Flüssigkeiten eine gegebene Fluidität $\Phi = 200$ herrscht, für bestimmte Atome und Atomgruppen und bestimmte Bindungsarten charakteristische Temperaturinkremente mit 1% Fehler: Für $CH_2 - 22{,}7$, als Wert der Isostellung $-7{,}6$, für $H = 59{,}2$, $C = -95{,}7$ als Wert der Doppelbindung 141,4, für $J = 205{,}1$, für Br in Monobromiden 168,9, für Cl in Monochloriden 136,3, in Dichloriden 125,8, in Trichloriden 113,9 und Tetrachloriden 109,5, als Wert des Sauerstoffs in Aethern 24,2, für $S = 76{,}5$ usf.

Aus der Additivität der Fluidität lassen sich auch die Assoziationswerte einer Reihe assoziierter Verbindungen in guter Uebereinstimmung mit den nach anderen gefundenen Werten berechnen. Gehen wir nun über zur Fluidität binärer Gemische.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **47**, 185—196; 1912.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 1—32 und 238; 1909.

7. Fluidität binärer Flüssigkeitsgemische.

Es ist klar, daß, wenn die innere Reibung eine additive Eigenschaft wäre, die Fluidität es nicht sein kann. Da wir gerade bei normalem Verhalten normaler Komponenten häufig auch negative Reibungskurven finden, so hätte der Uebergang zur Fluidität etwas Bestechendes, und Jones, Bingham und Master[1]) meinen, daß die Fluidität eine additive Eigenschaft sei und sich die der Mischung φ aus den Fluiditäten der reinen Komponente φ_1 und φ_2 nach der Formel:

$$\varphi = (1-g)\varphi_1 + g\varphi_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

berechnen lasse, während die Hyperbel die normale Kurve der inneren Reibung sei. Dem steht die Tatsache gegenüber, daß aber auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten strenge Additivität der inneren Reibung beobachtet wurde, so daß dieser Ausdruck für die Fluidität in solchen Fällen versagen müßte. Der Uebergang von innerer Reibung zur Fluidität scheint also kein erheblicher Vorteil, indem wir in beiden Darstellungsarten Abweichungen vom additiven Verlauf bei normalem Verhalten normaler Komponenten beobachten müssen; denn davon, daß in allen Fällen, auch bei Bildung von Verbindungen oder beim Zerfall von Komplexen, obige Formel zu Recht besteht, kann nicht die Rede sein. Während nach H. C. Jones, E. C. Bingham und L. Mc Master die Fluiditätskurven von

Aethylalkohol-Azeton,
Methylalkohol-Azeton

nahezu Gerade sind[2]), zeigt die Fluiditätskurve von

Wasser-Azeton

ein stark ausgeprägtes Minimum. In allen diesen Fällen handelt es sich um Systeme mit assoziierten Komponenten, die also wenig zur Prüfung einer allgemeinen Formel geeignet sind.

Eine Formel, in welcher die Fluiditäten additiv angesetzt, die Konzentrationen aber durch die Volumprozente ausgedrückt sind, hat Lees[3]):

$$\varphi = v_1\varphi_1 + v_2\varphi_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 234 ff.; 1907.

[2]) In Wirklichkeit liegen auf der azetonreichen Seite positive Abweichungen vor.

[3]) Philos. Mag. (6) **1**, 123; 1901.

(identisch mit der Formel 7) aufgestellt, in der φ_1 und φ_2 die Fluidität der Komponenten, v_1 und v_2 deren Volumprozente bedeuten. Drucker und Kassel[1]) haben verschiedene der angegebenen Formeln, in denen die innere Reibung bzw. die Fluidität additiv angesetzt sind, an einzelnen Systemen von Linnebarger und einigen von ihnen selbst untersuchten Systemen geprüft und ihre Gültigkeit verglichen.

Tabelle 32.

g Gewichtsbruch des zuerst genannten Stoffes	Perzentuelle Abweichung nach der Formel:				
	(25) = (7) $\varphi = v_1\varphi_1 + v_2\varphi_2$	(8) $\eta_1 = v_1\eta_1 + v_2\eta_2$	(9) $\log\eta_1 = v_1\log\eta_1 + v_2\log\eta_{12}$	(11) $\eta_1^n = v_1\eta_1^n + v_2\eta_2^n$	(24) $\varphi = g\varphi_1 + (1-g)\varphi_2$
	Benzol-Aether				
0,2858	3	18	4	18	1
0,5692	6	17	5	22	2
0,7569	5	14	5	16	2
	Benzol-Nitrobenzol				
0,1439	7	13	5	17	0
0,3761	6	25	8	35	3
0,8005	2	16	4	24	2
	Toluol-Schwefelkohlenstoff				
0,0723	1	2	1	1	1
0,3999	3	7	5	3	0
0,6324	1	4	3	3	2
	Chlorkohlenstoff-Chloroform				
0,1927	2	6	4	7	3
0,5728	5	11	8	13	5
0,8117	3	7	5	7	3

Für die betrachteten Systeme, die teilweise solche nicht assoziierte Substanzen darstellen, von denen bekannt ist, daß sie keinerlei Neigung haben, zu Verbindungen zusammenzutreten, zeigen sich also die Fluiditätsformeln den Formeln überlegen, in denen die innere

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 367; 1911.

Reibung figuriert. Eine Ausnahme macht nur die Logarithmenformel, die gleichfalls geringe Abweichungen zeigt. Im System Toluol-Schwefelkohlenstoff sind übrigens die Abweichungen aller Formeln von ziemlich gleicher Größenordnung. Drucker und Kassel betonen zudem, daß eine strenge Gültigkeit bei keiner der jeweiligen Formeln zu erwarten ist, weil bei der Messung der Zähigkeit die Längsdehnung der Flüssigkeit unberücksichtigt bleibt, die der Kompressibilität proportional sein muß. In der Tat haben die Verfasser eine Symbasie zwischen Kompressibilität und innerer Reibung feststellen können.

Aus dem S. 16, Kap. I Gesagten geht hervor, daß dort, wo die Reibungskurven einen bestimmten negativen Verlauf aufweisen, die Werte der Fluidität additiv sein werden. Auch Sachanow und Rjachowski[1]) betonen, daß, da die Viskositätskurven stets hyperbolisch seien, die einfache Fluiditätsformel 24 in gewissen Fällen eine etwas bessere Uebereinstimmung mit den Tatsachen geben wird: ist aber der Unterschied der Fluidität der Komponenten bedeutend, so verliert die Gleichung 24 ihre angenäherte Gültigkeit. In den Systemen:

Azeton-Diphenyläther,
Chloroform-Diphenyläther

erreicht die Abweichung von der Gleichung 24 bis zu 30%. Bei der Verschiedenheit der Neigung der negativen Reibungskurven wird also nur in einzelnen Fällen die Einführung der Fluidität bessere Ergebnisse liefern. So wird im besonderen bei den früher erwähnten Systemen normaler Komponenten mit normalem Verhalten, wo die Reibungskurven teilweise additiv, teilweise leicht negativ waren, die Einführung der Fluidität kaum zu übersichtlicheren Resultaten führen.

Anderseits werden sogar manche Regelmäßigkeiten, die infolge Aenderung der Molekülzahl und -größe bei Betrachtung der inneren Reibung nicht zu verkennen sind, infolge der Einführung der Fluidität verwischt, ohne daß hierdurch unabhängig vom Eintritt solcher die Mischungsregel für Fluidität gelten würde. So fanden z. B. K. Drucker und R. Kassel[2]) für die Fluiditätskurven nachfolgender binärer Mischungen die allerverschiedensten Typen auch bei ein und demselben System bei verschiedenen Temperaturen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 529; 1914.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 367; 1911.

1. Tetrachloräthan-Azetophenol . .	negativ mit Minim. bei 80° und 10°.
2. Tetrachloräthan-Nitrobenzol . . .	negativ mit Minim. bei 76,5° und 5°.
3. Bromoform-Nitrobenzol	positiv bei 76,5°, negativ mit Minim. bei 10°.
4. Amylalkohol-Nitrobenzol	positiv mit Maxim. bei 80° und 0°.
5. i-Amylalkohol-Formamid	negativ mit Minim. bei 76,5°, bei 0° Minim. und nachfolg. Maxim.
6. i-Amylalkohol-Diäthylanilin . . .	positiv mit Maxim. bei 0° und 76,5°.
7. i-Amylalkohol-Paraldehyd . . .	positiv mit Maxim. bei 0° und 76,5°.
8. Essigsäure-Schwefelsäure	negativ mit starkausgeprägtem Minim. bei 76,5° und bei 15°.
9. Essigsäure-Paraldehyd	negativ mit Minim. bei 76,5°, neg. ohne Minim. bei 10°.
10. Essigsäure-Essigsäureanhydrid . .	leicht positiv bei 76,5°, nahezu additiv bei 10°.
11. Essigsäure-Dimethylsulfat . . .	negativ mit starkausgeprägtem Minim., sowohl bei 76,5° als auch bei 15°.

Drucker und Kassel diskutieren ihre Versuchsergebnisse im Sinne der Druckerschen Zustandsgleichung, nach welcher flüssige Stoffe ganz allgemein aus verschiedenen Komplexen bestehen.

Sind die Komponenten monomer, kommt nur Addition in Betracht.

Sind die Komponenten komplex, erfolgt die Bildung von Verbindungen wahrscheinlich durch gegenseitige Substitution der Komplexe. Von zwei Stoffen A und B besteht

$$\begin{array}{llll} \text{A aus einem Gemisch von} & A_1A_2A_3 & \ldots & A_x, \\ \text{B} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} & B_1B_2B_3 & \ldots & B_y. \end{array}$$

Eine Verbindung A_2B_3 z. B. kann entstehen nach den verschiedenen Reaktionsschematen, aus A_2 und B_3 oder aus $3B_1$ und $2A_1$ usf.

Chemisch analoge Stoffe substituieren sich vermutlich ziemlich vollständig, d. h. ohne daß Verschiebungen der relativen Mengen der Komplexstufen auftreten. In solchen Fällen würde große Annäherung an die Mischungsregel erreicht werden. Die in anderen Fällen unvollkommene Substitution wird sich in mehr oder weniger starker Abweichung von der Mischungsregel äußern, d. h. in mehr oder weniger starker Krümmung der Eigenschaftskurven. Die große Zähigkeit assoziierter Stoffe, wie Wasser, Glyzerin, Alkohol, Anilin, sei nicht auf Komplexbildung als solche zurückzuführen, sondern auf die Umwandlungsfähigkeit der Komplexe ineinander.

Neuerdings meint W. Howieson Gibson[1]), daß man bei Berechnung der Fluidität eines Gemisches chemisch indifferenter, nicht

[1]) Phil. Mag. (6) **27**, 662—668; 1914.

assoziierter, vollständig mischbarer Flüssigkeiten den Einfluß der Volumänderung beim Mischungsvorgang in Rechnung setzen muß. Es gilt nach Verfasser die an fünf Systemen geprüfte Beziehung:

$$100\,vF = m_1 v_1 F_1 + m_2 v_2 F_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

wo m_1 und m_2 die Gewichtsprozente, v_1, v_2 und v die Volumina, F, F_1 und F_2 die Fluiditäten der Bestandteile bzw. der Mischung sind; doch ist dies auch wieder eine nur an einigen speziellen Beispielen geprüfte und nach obigen gewiß nicht allgemein gültige Gleichung.

Nach J. Howard Mathews und Raymond D. Cooke[1]) läßt sich der Zusammenhang zwischen der Viskosität von Flüssigkeiten und die Temperatur besser erkennen, wenn man nicht die Temperatur, sondern nach Batschinski das spezifische Volumen mit der Viskosität verknüpft, indem man gleichzeitig eine durch das Volumen der Moleküle bedingte Korrektur einführt. Das spezifische Volumen läßt sich dann bei nicht assoziierten Flüssigkeiten als eine lineare Funktion der Fluidität $1\,\eta$ darstellen, während bei assoziierten Flüssigkeiten die diesbezügliche Kurve konkav gegen die Fluiditätsachse ist. In Uebertragung auf Flüssigkeitsgemische fand Verfasser, daß in Fällen, in denen die Reibungsisothermen ausgeprägte Maxima aufweisen, die Fluiditäts-Volumkurve nach der Fluiditätsachse konkav ist, und in den Fällen, in denen erstere gerade oder nahezu gerade ist, auch letztere eine gerade ist. Eine Ausnahme macht nur das System Pyridin-Anilin, wo die Viskositätsisotherme nahezu gerade ist, während die Fluiditäts-Volumkurve ausgesprochene Konkavität zeigt. Hier handelt es sich vielleicht um einen Fall, wo die isotherme Viskositätskurve durch gegenseitige Kompensation zweier inverser Einflüsse, dem Zerfall der assoziierten Moleküle der Komponenten und Bildung der Verbindung, gerade zufällig additiven Verlauf zeigt.

Ueberblicken wir das bisher Gesagte vor allem im Sinne der uns gestellten Aufgabe der Beurteilung der Verwendung der inneren Reibung zur Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische, so glaube ich sagen zu dürfen, daß in diesem Sinne der Uebergang zur reziproken Eigenschaft der inneren Reibung, der Fluidität, keine wesentlichen Vorteile bietet.

Was den Verlauf der isothermen Kurven der inneren Reibung normaler Komponenten anlangt, die sich in den Mischungen normal verhalten, so kann dieselbe der einfachen Mischungsregel ge-

[1]) Journ. of Phys. Chem. **18**. 559—585; 1914.

horchen oder aber einen negativen Verlauf aufweisen. Positive Abweichungen deuten in der Regel auf Bildung von Verbindungen einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung hin, ohne daß ein auftretendes Maximum immer mit der Zusammensetzung der Verbindung zusammenfallen muß. Doch ist auch bei Bildung einer Verbindung negativer Verlauf der Reibungskurve denkbar[1]). Dies wird im besonderen dann der Fall sein, wenn eine oder beide Komponenten assoziierte Stoffe darstellen, weil es hier eine Frage der Temperatur ist, welcher der beiden inversen Einflüsse, die Bildung einer Verbindung oder der Zerfall assoziierter Komplexe, auf den Typus der Kurve der inneren Reibung bestimmend wirkt. Von den beiden inversen Einflüssen bewirkt nämlich Zerfall assoziierter Komplexe erhebliche negative Abweichungen (meist größer, als sie beim normalen Verhalten normaler Komponenten beobachtet werden), die gegebenenfalls zu einem Minimum führen können. In solchen Fällen dürfen wir also mit einiger Sicherheit auf Zerfall komplexer Moleküle in der Mischung schließen. Keinesfalls darf außer acht gelassen werden, daß infolge der gegenseitigen Kompensation zweier inverser Einflüsse, deren gegenseitiges Verhältnis mit der Temperatur meist erheblich variiert, die einfache, nicht zu verkennende, von Dunstan aufgefundene Gesetzmäßigkeit, daß positive Abweichung Bildung, negative Abweichung Zerfall von Komplexen entspricht, verwischt werden kann. Gleichzeitig möge der Umstand Berücksichtigung finden, daß aber auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten negativer Verlauf der Reibungskurven eintreten kann.

XII. Die Oberflächenspannung binärer Gemische.

1. Allgemeines.

Die Oberflächenspannung γ wird bekanntlich definiert als die Kraft, welche in der Oberfläche der Flüssigkeit auf die Längeneinheit des Schnittes durch die Oberfläche wirkt. Taucht z. B. eine Kapillare von kreisförmigem Querschnitt vertikal in eine Flüssigkeit, so tritt

[1]) In diesem Sinne äußern sich auch J. Howard Mathews und Raymond D. Cooke (Journ. of Phys. Chem. **18**, 559—585; 1914), die die Ansicht vertreten, daß die Viskositätsmaxima die Gegenwart von Verbindungen anzeigen, daß aber umgekehrt nicht immer das Fehlen eines Maximums die Nichtexistenz von Verbindungen andeutet.

Gleichgewicht ein, wenn das Gewicht der Flüssigkeitssäule der Oberflächenspannung das Gleichgewicht hält; es gilt also

$$\gamma = \frac{1}{2} r h d \,(\text{gr pro cm}^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo h die Steighöhe, r den Radius der Röhre in Kubikzentimeter und d die Dichte der Flüssigkeit bedeuten.

Außer γ wird noch die sog. spezifische Kohäsion a^2 definiert, die mit γ durch die folgende Beziehung verknüpft ist:

$$a^2 = \frac{2\gamma}{d} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die spezifische Kohäsion wird durch die Höhe gemessen, zu der eine Flüssigkeit in einem Rohr mit dem Einheitsradius steigt. Das Produkt aus spezifischer Kohäsion und Molekulargewicht $a^2 M$ bezeichnen wir als die molekulare Kohäsion.

Denken wir uns das Volumen eines Grammols MV einer Flüssigkeit in Gestalt eines Würfels, so stellt $(MV)^{1/3}$ die Seite und $(MV)^{2/3}$ die Fläche eines solchen Würfels dar, also die Fläche, in der die gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden ist. Man bezeichnet daher $\gamma(MV)^{2/3}$ als die relative molekulare Oberflächenenergie. Wie bereits S. 18 erwähnt, ist die molekulare Oberflächenenergie eine lineare Temperaturfunktion [1]), solange wir uns nicht allzusehr der kritischen Temperatur nähern [2]).

Für normale Flüssigkeiten gilt die Beziehung:

$$\frac{d[\gamma(MV)^{2/3}]}{dt} = K = 2{,}12 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

während der Wert von K bei assoziierten Stoffen kleiner ist. Der Grund hierfür liegt darin, daß eben im Falle der Assoziation das Volumen eines Grammols kleiner ist, als man auf Grund des aus der Dampfdichte erschlossenen Molekulargewichts annimmt. Dadurch wird also der Faktor $\gamma(MV)^{2/3}$ verkleinert und in gleicher Weise ändert sich der Differentialquotient dieser Funktion mit der Temperatur. Im Falle der Assoziation ist die molekulare Oberflächenspannung ge-

---

[1]) Eötvös, Wied. Ann. **27**, 448; 1886.

[2]) Ramsay und Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 433; 1893 — Journ. Chem. Soc. **63**, 1089; 1893. Ramsay und Aston, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 89; 1899 — Proc. Roy. Soc. **56**, 162; 1893. Guye und Baud, Arch. des scienc. phys. et nat. (4) **11**, 449, 537; 1901. Dutoit und Friedrich, Arch. des scienc. phys. et nat. (4) **9**, 105; 1900.

geben durch $\gamma\left(\frac{M V}{x}\right)^{2/3}$ und die Beziehung 3 geht über in

$$\frac{d\left[\gamma\left(\frac{M V}{x}\right)^{2/3}\right]}{dt} = K_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

woraus der Assoziationsfaktor x sich mittels der Beziehungen 3 und 4 und dem gemessenen Wert von K_1 ergibt zu:

$$x = \left(\frac{2{,}12}{K_1}\right)^{3/2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Wenn wir also aus den allenfalls bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werten der Oberflächenspannung binärer Flüssigkeitsgemische Schlüsse auf die molekulare Konstitution ziehen wollen, so können wir die Oberflächenspannung γ bzw. die molekulare Kohäsion oder die molekulare Oberflächenenergie bei ein und derselben Temperatur oder die Werte von K der binären Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration betrachten.

2. Die Oberflächenspannung binärer Flüssigkeitsgemische.

Wenn wir die Additivität der Oberflächenspannung als solcher untersuchen wollen, so ist die einfachste Mischungsregel, wenn wir uns auf Molbrüche beziehen, was richtig erscheint, da ja die Oberflächenspannung ebenso wie der Dampfdruck eine kolligative Eigenschaft ist, gegeben durch:

$$\gamma = \gamma_1 (1 - x) + \gamma_2 x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

eine Formel, die von Volkmann[1]) aufgestellt wurde. Wie Whatmough[2]) ausführt, muß man, um nach dieser Formel γ zu berechnen, einen Faktor R einführen, der das Verhältnis zwischen berechnetem und beobachtetem spezifischen Gewicht angibt. Es geht also Formel 6 über in

$$\gamma = [\gamma_1 (1 - x) + \gamma_2 x] R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Diese Formel legt Whatmough seinen Versuchen zugrunde und findet, daß folgende Systeme sich dieser Formel gut anpassen:

System:	Verlauf der Dampfdruckkurve:
Azeton-Chloroform	negativ (Minimum)
Aether-Chloroform	negativ
Methylal-Isobutylazetat	—

[1]) Wied. Ann. **16**, 321; 1882.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 129; 1902.

System:	Verlauf der Dampfdruckkurve:
Benzol-Toluol	additiv
Benzol-Azeton	negativ
Wasser-Chlorwasserstoff	negativ (Minimum)
Wasser-Salpetersäure	negativ (Minimum)

Wie man aus Fig. 72 sieht, in der die Resultate zweier hierhergehöriger Systeme graphisch dargestellt sind, fallen die berechneten ○ und beobachteten + Werte von γ nahe zusammen.

Fig. 72.

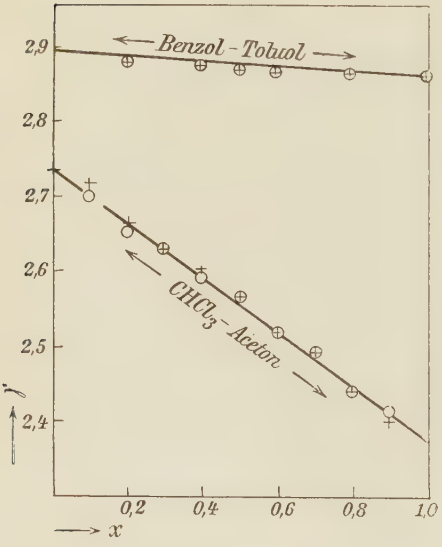
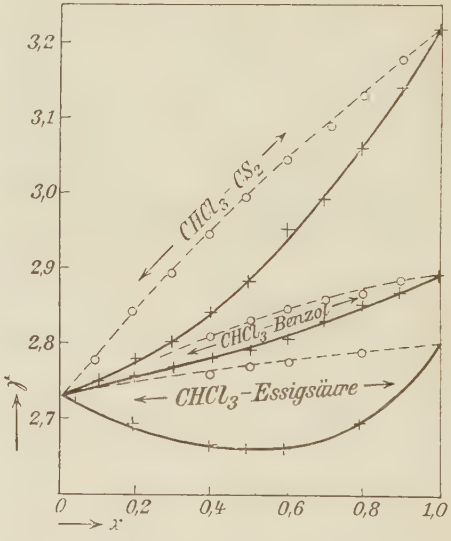


Fig. 73.



Negative Abweichungen von obiger Formel zeigen die Systeme:

System:	Verlauf der Dampfdruckkurve:
Essigsäure-Wasser	negativ
Aether-Schwefelkohlenstoff	positiv (Maximum)
Aether-Benzol	positiv
Chloroform-Schwefelkohlenstoff	positiv (Maximum)
Benzol-Chloroform	negativ
Benzol-Schwefelkohlenstoff	positiv

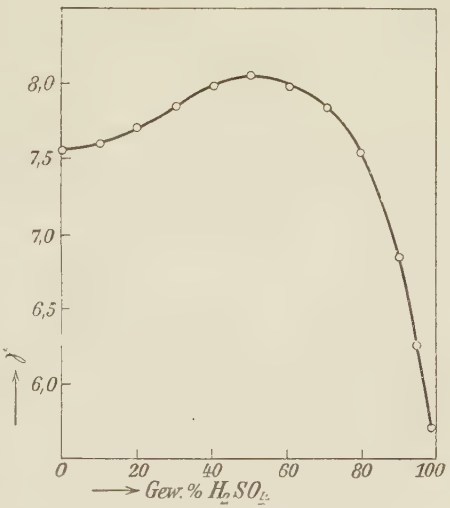
wobei es bei folgenden Systemen [1]) zur Ausbildung eines Minimums kommt:

[1]) Wo die Komponenten naheliegende Werte der Oberflächenspannung aufweisen.

System:	Verlauf der Dampfdruckkurve:
Toluol-Xylol	—
Aethylazetat-Amylalkohol	—
Schwefelkohlenstoff-Dichloräthylen	—
Essigsäure-Jodäthyl	—
Essigsäure-Tetrachlorkohlenstoff	—
Essigsäure-Benzol	positiv (Maximum)
Essigsäure-Chloroform	—
Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform	positiv
Benzol-Jodäthyl	positiv

In Fig. 73 sind einige typische Beispiele dieser sich abweichend verhaltenden Systeme graphisch dargestellt. Die beobachteten Werte sind wieder mit +, die berechneten Werte mit O eingetragen. Als einziges System, das positiven Verlauf der Oberflächenspannung mit einem ausgesprochenen Maximum aufweist, hat Whatmough das System Wasser-Schwefelsäure gefunden (siehe Fig. 74).

Fig. 74.



Ueberblicken wir diese Versuche, in denen leider ein System mit streng normalem Verhalten der Komponenten fehlt — am ehesten können wir dies noch für das System Toluol-Benzol annehmen —, so sehen wir, daß die Oberflächenspannung additiv ist, nach Formel 7, sowohl bei Systemen, in denen Verbindungen vorliegen (z. B. die Systeme von Chloroform mit Aether und Azeton), als auch bei solchen, die keine erhebliche Wechselwirkung der Komponenten von vornherein vermuten lassen. Hingegen zeigt positive Abweichungen nur ein System, das eine Reihe von Verbindungen liefert.

In allen Fällen, in denen Zerfall assoziierter Komplexe in den Mischungen angenommen werden darf, sind die Abweichungen deutlich negativ, eventuell unter gleichzeitigem Auftreten eines Minimums. Doch zeigen ein solches Verhalten anderseits Systeme, in denen Zerfall assoziierter Komplexe oder eine Wechselwirkung zwischen den Komponenten nicht anzunehmen ist, sowie ander-

seits solche, in denen wir Bildung von Verbindungen vermuten dürfen (Essigsäure-Wasser). In großen Zügen tritt ein Zusammenhang mit dem Verlauf der Dampfdruckkurven hervor. In allen Fällen, in denen die Oberflächenspannung der Gemische sich der Formel 7 anpaßt, sind die Dampfdruckkurven negativ, im Grenzfall additiv. Auch in dem einen Falle positiven Verlaufes der Oberflächenspannungskurve ist der Verlauf der Dampfdruckkurve negativ (mit Minimum). In den Fällen jedoch, in denen der Verlauf der Dampfdruckkurve positiv ist (eventuell mit Maximum), zeigt die Kurve der Oberflächenspannung mehr oder minder starke negative Abweichungen. Eine Ausnahme machen nur die Systeme Essigsäure-Wasser und Benzol-Chloroform, wo aber die negativen Abweichungen (im letzteren System) im Verhältnis zu den übrigen Systemen auch nur klein und von additivem Verhalten wenig verschieden sind.

Eine Erklärung für dieses Verhalten dürfte sich vielleicht auf folgende Weise geben lassen: Normalem Verhalten normaler Komponenten, ohne daß also eine Aenderung der Molekülzahl eintritt, entspricht ein mehr oder minder negativer Verlauf der γ-Kurven infolge gegenseitiger Beeinflussung der Oberflächenspannung der Komponenten. Im Grenzfall kann sich die Kurve dem additiven Verlauf nähern, eventuell ihn erreichen (Benzol-Toluol). Falls assoziierte Komplexe in den binären Mischungen isotherm zerfallen, werden die negativen Abweichungen mehr oder minder verstärkt. Bilden sich aber Verbindungen beider Stoffe unter Verminderung der gesamten Molekülzahl, so bewirkt dies positive Abweichung gegenüber dem Falle, wo sich die beiden Stoffe normal verhalten. Von der Größe der Abweichungen wird es nun abhängen, ob die γ-Kurve noch in toto negativ bleibt (Essigsäure-Wasser, Benzol-Chloroform)[1]) oder ob gerade die normalem Verhalten entsprechenden negativen Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze kompensiert werden, so daß additiver Verlauf resultiert (Chloroform-Azeton, Chloroform-Aether, Wasser-Salzsäure, Wasser-Salpetersäure) oder aber bereits positive Abweichungen auftreten (Wasser-Schwefelsäure). Auf diese Weise wären der Parallelismus mit dem Verlauf der Dampfdruckkurve sowie die Abweichungen von demselben verständlich.

Der Zusammenhang der beiden Eigenschaftskurven geht im besonderen aus den Versuchen von Ralph Palliser Worley[2]) hervor,

[1]) Auf Grund des langwelligen Refraktionsvermögens würde nach S. 213 Gesagtem im System Benzol-Chloroform eine Verbindung anzunehmen sein.

[2]) Journ. Chem. Soc. Lond. **105**, 260—272 und 273—282; 1914.

der sich folgendermaßen präzisieren läßt: Wenn bei bestimmter Temperatur die Dampfdrucke der Gemische zweier Flüssigkeiten mit den nach der Mischungsregel in molekularen Verhältnissen berechneten übereinstimmen, so stimmt bei derselben Temperatur die Oberflächenspannung der Gemische mit der nach

$$\gamma = V_1\gamma_1 + V_2\gamma_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

berechneten überein, wenn V_1 und V_2 die Volumina der Flüssigkeiten in den Mischungen und γ_1 und γ_2 die Oberflächenspannungen der reinen Flüssigkeiten sind. Dies ist z. B. der Fall im System Benzol-Äthylenchlorid. Sind die Dampfdrucke größer als die berechneten, so sind die Oberflächenspannungen kleiner als die berechneten (z. B. Azeton-Kohlenstoffdisulfid); sind sie kleiner, so sind die Oberflächenspannungen größer (z. B. Pyridin-Essigsäure).

Die Beobachtung Worleys deckt sich im großen ganzen mit der oben gegebenen Erklärungsweise. Die Möglichkeit, daß bei additivem Verlauf der Dampfdruckkurve die γ-Kurven additiv sind, wird auch nach der früheren Erklärung als möglicher Grenzfall hingestellt. Anderseits unterscheidet sich die von Worley verwendete Formel für γ von der Whatmoughschen Formel 7, so daß auch aus diesem Grunde eine Verschiebung obiger Erklärungsweise für die Worleyschen Versuche dahin denkbar wäre, daß die Werte von γ bei normalem Verhalten normaler Komponenten nach Formel 8 in der Tat additiv sind.

Die im obigen Erklärungsversuche der Whatmoughschen Versuche angedeutete Tatsache, daß die Oberflächenspannung eine gegenseitige Eigenschaft ist, findet ihre Erklärung in dem Umstande, daß die Oberflächenspannung mit der van der Waalsschen Konstanten a in Beziehung steht. Wie Drucker[1]) ausführt, gilt für konstante Temperatur

$$a = \frac{1}{\gamma}\ \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Auf Grund dieses Zusammenhanges läßt sich nun für die Oberflächenspannung γ binärer Mischungen eine ähnliche Formel, wie wir sie für die van der Waalssche Konstante a binärer Flüssigkeitsgemische S. 28 kennen gelernt haben, aufstellen, und zwar ist nach Drucker:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1}x^2 + \frac{1}{\gamma_2}(1-x)^2 + \frac{1}{\gamma_{1,2}}x\,(1-x) \quad . \quad . \quad (10)$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 678; 1905.

Eine ähnliche Beziehung ist von Poisson angegeben worden

$$\gamma = \gamma_1 x^2 + \gamma_2 (1-x)^2 + (1-x) x \gamma_{1.2} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Der Ausdruck $\gamma_{1.2}$ wird der gegenseitigen Beeinflussung der Oberflächenspannung der verschiedenen Komponenten gerecht, weshalb die $\gamma_{1.2}$-Werte für die einzelnen binären Mischungen über das gesamte Konzentrationsbereich konstante Werte liefern müssen.

Drucker zeigte nun, daß diese Konstanz von $\gamma_{1.2}$, d. h. die Formel 10, sehr gut zutrifft für die Systeme Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform und Aether-Benzol, bei welch letzterem System die Oberflächenspannungen der reinen Stoffe erheblich verschieden sind.

Beachtenswert ist der Umstand, daß auch im System Azeton-Chloroform, wo eine Verbindung vorliegt, $\gamma_{1.2}$ über das gesamte Konzentrationsgebiet gut konstant ist, worauf wir noch weiter unten zurückkommen werden.

Weniger gut ist die Uebereinstimmung mit der Formel 10, bei den Systemen Aether-Schwefelkohlenstoff, Essigsäure-Benzol, Essigsäure-Tetrachlorkohlenstoff, wo $\gamma_{1.2}$ einen ausgesprochenen Gang hat.

Hier handelt es sich aber um Systeme, in denen zumindest eine Komponente in erheblichem Maße assoziiert ist. In der Tat zeigte Drucker, daß der Gang in dem Wert von $\gamma_{1.2}$ vermindert erscheint, wenn man die Essigsäure dimer annimmt.

Es gilt also die Formel auch, wenn die eine oder die andere Komponente assoziiert ist, falls gleichzeitig der Komplexitätsgrad erheblich ist, weil dann der Komplexzustand nicht merklich von der Konzentration abhängt, wohl aber würden wir bei geringem Komplexitätsgrad Abweichungen von der Formel beobachten.

Falls zwei Stoffe beispielsweise eine äquimolare Verbindung liefern, ist es anderseits auch wahrscheinlich, daß die Formel zu Recht besteht, da die hierdurch noch bedingten Massenwirkungsverhältnisse in die Konstante $\gamma_{1.2}$ einbezogen erscheinen. So erklärt es sich z. B., daß im System Aether-Chloroform, wo eine äquimolare Verbindung vorliegt, gleichwohl Formel 10 gültig ist. In diesem Falle nimmt die Formel also den Charakter einer Interpolationsformel an, in der man mit einer Konstanten auskommt.

Im weiteren hat Drucker (loc. cit.) bei den Systemen Wasser-aliphatische Säuren gefunden, daß z. B. $\gamma_{1.2}$ am wenigsten variiert, wenn das Verhältnis der Molekülzahl von Säure und Wasser zu 1 : 3 angenommen wird, wenngleich auch hier die Konstanz noch zu wünschen übrig läßt. Es ist eine solche, wie auch Drucker hervorhebt,

a priori auch nicht zu erwarten, denn gerade die von Drucker untersuchten Systeme sind sehr komplizierter Natur, da neben der Assoziation der Komponenten die Bildung von gemischten Komplexen wahrscheinlich ist.

Vergleicht man die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie von der molekularen Konzentration binärer Mischungen, so scheint nach den Versuchen des Verfassers mit R. Meingast[1]) bei normalem Verhalten normaler Komponenten innerhalb der Fehlergrenze ziemlich strenge Additivität vorzuliegen. Dies ist z. B. bei den Systemen:

Fig. 75.

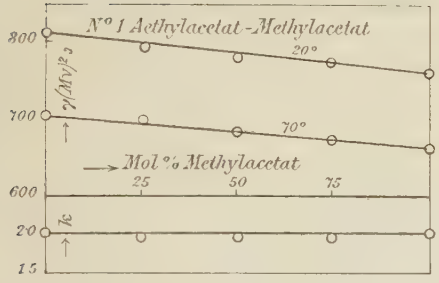
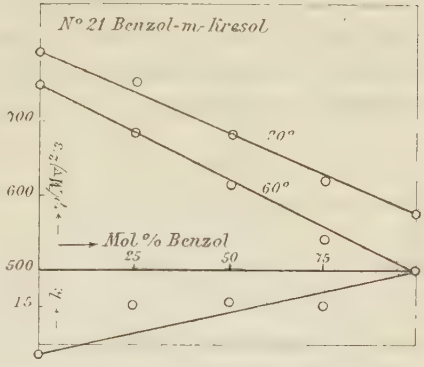


Fig. 76.



Aethylazetat-Methylazetat	m-Xylol-o-Xylol
Aethylazetat-Amylformiat	o-Xylol-p-Xylol
Dimethylanilin-m-Xylol	p-Xylol-m-Xylol
Chlorbenzol-Brombenzol	

der Fall, wenn man die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie vom analytischen Molbruch der Komponenten additiv nach der einfachen Mischungsregel ansetzt.

Fig. 75 gibt beispielsweise die Abhängigkeit der $\gamma(MV)^{2/3}$-Werte und im unteren Teil der Figur der K-Werte (siehe weiter unten) in Abhängigkeit von der Konzentration ausgedrückt in Molbrüchen beim System Aethylazetat-Methylazetat wieder.

Additives Verhalten wurde aber auch beobachtet bei den Systemen:

Nitrobenzol-Dimethylanilin	Aethylazetat-Isoamyläther
Nitrobenzol-o-Toluidin	Benzol-Toluol
Aethylazetat-Aethylsuccinat	Benzol-m-Xylol

[1]) Monatsh. f. Chem. **35**, 1323; 1914.

sowie an Systemen, in denen der Zerfall assoziierter Moleküle der einen Komponente unzweifelhaft nach früher Gesagtem feststeht, wie bei

m-Kresol-Toluol,
m-Kresol-Benzol,

Fig. 76, ferner beim System Aethylazetat-Aethyltrichlorazetat, wo auf Grund der gemessenen Mischungswärme die Annahme einer exothermen Verbindung wahrscheinlich ist, und schließlich im System

Methylalkohol-Propylalkohol

(vgl. Fig. 77), wo der Zerfall assoziierter Komplexe neben gleichzeitiger Bildung von gemischten Komplexen beider Komponenten nach früher Gesagtem denkbar ist.

Fig. 77.

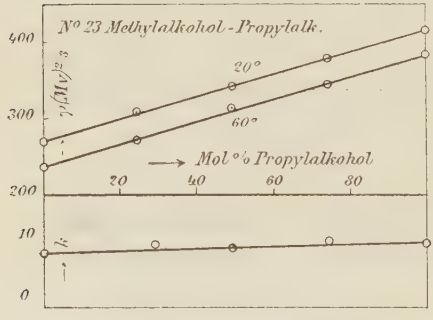
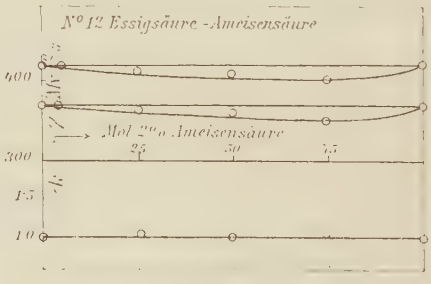


Fig. 78.



Negativer Verlauf der Kurve der molekularen Oberflächenspannung wurde beobachtet bei den Systemen:

Aethylazetat-Aethylbenzoat[1])	Nitrobenzol-Monomethylanilin
Essigsäure-Ameisensäure (Fig. 78)	Nitrobenzol-Diäthylanilin
Nitrobenzol-Monoäthylanilin	Anilin Propylalkohol (Fig. 79)

zum Teil also Systemen mit assoziierten Komponenten, die in den Mischungen isotherm zerfallen.

Deutlich ausgeprägter positiver Verlauf wurde nur beobachtet bei den beiden Systemen

m-Kresol-o-Toluidin,
m-Kresol-Dimethylanilin,

wie z. B. Fig. 80 es zeigt, in denen die Bildung von Verbindungen in ganz erheblichen Konzentrationsbeträgen mit großer Sicherheit feststeht.

[1]) Hier liegt ein Inflexionspunkt vor.

Bei Betrachtung dieses Versuchsmateriales kommen wir zum Schluß, daß additiver Verlauf der $\gamma(MV)^{2/3}$-Kurven bei normalem Verhalten normaler Komponenten sehr wahrscheinlich ist. Auf Assoziations- und Dissoziationserscheinungen in kleinen Beträgen scheint der Wert von $\gamma(MV)^{2/3}$ in kaum nachweisbarem Grade anzusprechen, also auch nicht auf die Bildung von Komplexen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, die sich infolge homöopolarer Valenzbetätigung bilden und nicht im gesamten Konzentrationsbereich mit unveränderter Zusammensetzung bestehen. Wohl aber beobachten wir in den bisher untersuchten Fällen bei Bildung stöchiometrisch konstant zusammengesetzter Verbindungen wie z. B. m-Kresol-o-Toluidin bzw. m-Kresol-Dimethylanilin, wo die Verbindungen zu erheblichen Beträgen existieren dürften, deutlich positive Abweichungen. Anderseits sind bei voraussichtlichem Zerfall assoziierter Komplexe in den Mischungen (Anilin-Propylalkohol) negative Abweichungen der $\gamma(MV)^{2/3}$-Kurven beobachtet worden, wenngleich solche in diesen Fällen nicht unbedingt vorliegen müssen, wie es das Beispiel m-Kresol-Benzol bzw. Toluol zeigt.

Fig. 79.

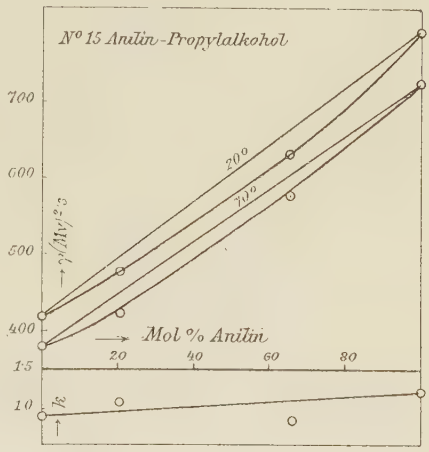
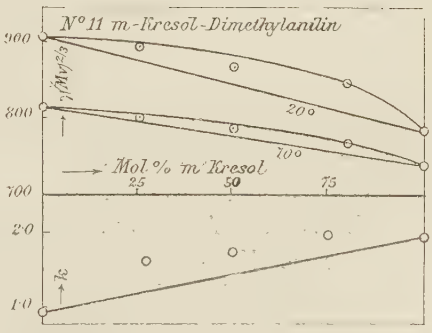


Fig. 80.



3. Die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie.

Aus dem Temperaturkoeffizienten K der molekularen Oberflächenenergie können wir, wie wir gesehen haben, Schlüsse auf die Molekulargröße von reinen Stoffen in flüssigem Zustande ziehen, und es ist von

vornherein zu erwarten, daß ebenso die Werte von K chemische Reaktionen in binären Mischungen, die mit Aenderungen der Molekülzahl verlaufen, anzeigen werden. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß bei annähernd normalem Verhalten normaler Komponenten der durch Gleichung 3 gegebene Ausdruck für K auch für Mischungen gilt, wenn wir für das Molekularvolumen das mittlere, additiv berechnete Molekularvolumen einsetzen. Dies hat bereits Eötvös [1]) am System Aether-Kohlendisulfid gezeigt und später Ramsay und Aston [2]) an den folgenden Systemen nicht assoziierter Komponenten

	K
Chlorbenzol-Aethylendibromid . . .	2,225 bis 2,079
Chloroform-Schwefelkohlenstoff . . .	2,016 „ 1,802
Toluol-Piperidin	2,291 „ 2,007
Benzol-Tetrachlorkohlenstoff	2,165 „ 2,072

sowie Pekar [3]) für ebensolche Systeme normaler Komponenten, und zwar für

		K
Aethyläther (2,30)	Kohlendisulfid (2,03) . . .	0,233
„ „	Benzol (2,33)	0,226
„ „	Diphenylamin	0,234

Auch an den Kurven der Systeme o-, m-, p-Chlornitrobenzol-o-, m-, p-Bromnitrobenzol, die in festem Zustande isomorphe Mischungskristalle liefern, haben Verfasser und R. E Ehrlich [4]) Additivität der K-Werte nachgewiesen.

Unter der Annahme, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten K additiv ist, ist es klar, daß Aenderungen in der Molekülzahl in den Mischungen oder Aenderungen der Molekülzahl einer Komponente infolge Assoziation durch abnorme Werte von K in der Mischung sich zu erkennen geben werden. So hat z. B. Pekar die Werte von K für die Systeme von Schwefel einerseits, Kohlendisulfid bzw. Schwefelchlorür anderseits untersucht, indem zur Berechnung der Werte von K der Reihe nach das Molekül des gelösten Schwefels zu S_8, S_6, S_4 und S angenommen wurde; es ergab sich:

[1]) Mathematikai és Termeszett. u dományi Értesitó **4**, 34; 1885/86 und Wied. Ann. **27**, 448; 1886.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 89; 1894 und Proc. Roy. Soc. **56**, 182; 1894.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 433; 1902.

[4]) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt Wien **58**, 659; 1908.

Berechnet für	in Kohlendisulfid	in Schwefelchlorür
S_8	2,11	2,28
S_6	2,07	2,17
S_4	2,01	1,98
S	1,58	1,19

Aus den Versuchen sieht man also, daß das Schwefelmolekül in genannten Systemen zum mindesten aus sechs Atomen zusammengesetzt sein muß.

Eine größere Anzahl von Systemen, bei denen eine Reihe anderer Eigenschaftskurven geprüft worden waren, haben Verfasser und Meingast[1]) untersucht und innerhalb der Fehlergrenze die Additivität von K bei nachfolgenden Systemen gefunden:

Aethylazetat-Methylazetat (Fig. 75)
Aethylazetat-Trichlorazetat
Propylazetat-Amylformiat
Aethylazetat-Amylazetat
Benzol-Toluol
Benzol m-Xylol
m-Xylol-o-Xylol
m-Xylol-p-Xylol
o-Xylol-p-Xylol
Nitrobenzol-Diäthylanilin
Nitrobenzol-Dimethylanilin
Nitrobenzol-Monoäthylanilin
Nitrobenzol-Monomethylanilin
m-Xylol-Dimethylanilin
Chlorbenzol-Brombenzol

Wie man sieht, sind das vor allem diejenigen Systeme, die nach allem früher Gesagten normales Verhalten normaler Komponenten aufweisen. Es sind aber auch einzelne Systeme darunter, in denen die abnormen Mischungswärmen chemische Reaktionen andeuten, so z. B. die Systeme Aethylazetat-Trichlorazetat einerseits, Benzol-Toluol anderseits. Wahrscheinlich sind diese mit so geringen Aenderungen der Molekülzahl verbunden, daß dieselben bei der Bestimmung der K-Werte nicht zum Ausdruck kommen. In Fällen, in denen die Komponenten assoziiert sind, sind die K-Werte der Komponenten bekanntlich kleiner infolge des Umstandes, daß das Molekulargewicht größer ist als das für die Berechnung des Molekularvolumens verwendete, aus der Gasdichte erschlossene Molekulargewicht. Wenn man also bei Mischung einer oder beider assoziierter Komponenten die denselben entsprechenden K-Werte, die kleiner sind, als normalem Verhalten entspricht, additiv ansetzt, so wird K additiv sein, falls in den Mischungen keine Aenderung der gesamten Molekülzahl eintritt. Vermehrt sich dieselbe infolge Dissoziation der assoziierten Komplexe, so wird K größer sein, als der Mischungsregel entspricht. Tritt eine weitgehende Asso-

[1]) Monatsh. f. Chem. **35**, 1723; 1914.

ziation, also Bildung von Verbindungen in den Mischungen ein, so wird K kleiner sein, als nach der Mischungsregel sich ergibt. Laufen Dissoziation assoziierter Komponenten und Assoziation verschiedener Molekülgattungen nebeneinander, so wird je nach dem Superponieren des einen oder des anderen Einflusses K größer oder kleiner sein können, als der Mischungsregel entspricht. Als bei Systemen, in denen eine oder beide Komponenten assoziiert waren (also die K-Werte der beiden Stoffe erheblich kleiner als 2,1), die K-Werte additiv in Abhängigkeit der Molbrüche angesetzt wurden, wurde im besonderen bei den Systemen Essigsäure-Ameisensäure, siehe Fig. 78, und Methylalkohol-Propylalkohol, siehe Fig. 77, Additivität von K beobachtet. Der Einfluß der Assoziation und Dissoziation scheint sich in diesen Fällen innerhalb der Fehlergrenze gegenseitig zu kompensieren. In den Systemen

Toluol-m-Kresol.
Benzol-m-Kresol

(Fig. 76), wo in der Mischung die assoziierten Moleküle von m-Kresol isotherm zerfallen, sind, wie erwähnt, die K-Werte größer, als die Mischungsregel lehrt.

Der isotherme Zerfall von m-Kresol scheint auch in den Mischungen mit Anilin, Dimethylanilin, siehe Fig. 80, und o-Toluidin zu superponieren, weil auch hier trotz unzweifelhaften Eintretens von Verbindungen beider Stoffe die K-Werte positive Abweichungen von der Mischungsregel aufweisen.

In Fällen, wo exotherme Reaktionen die Molekülzahl des Systems ändern, werden naturgemäß die K-Werte kleiner werden müssen, je höherer Temperatur das Temperaturintervall entspricht, aus dem die Werte von K berechnet wurden, weil ja mit steigender Temperatur die exothermen Komplexe zerfallen. Bei endothermen Komplexen wäre das Umgekehrte der Fall.

So haben beispielsweise Verfasser und R. Ehrlich[1]) nachgewiesen, daß mit steigender Temperatur bei äquimolaren Mischungen von Anilin-m-Kresol und Anilin-Phenol der bei tieferen Temperaturen anomal kleine K-Wert sich mit steigender Temperatur dem normalen Wert von 2,12 nähert.

Der Zerfall der Verbindungen von Anilin und den isomeren Nitrophenolen, deren Existenz in festem Zustande sich zum Teil aus dem Zustandsdiagramm ergibt, ist in den knapp über der Schmelztemperatur

[1]) Monatsh. f. Chem. 28, 831; 1907.

gelegenen Temperaturintervallen so weitgehend, daß die Werte von K der äquimolaren Mischung der genannten Systeme vom Normalwert nur wenig mehr abweichen [1]).

Wir haben also in der Messung von K ein Mittel in der Hand, um über die Molekularkonstitution binärer flüssiger Gemische Aufschluß zu erhalten.

Allerdings muß man bedenken, daß bei geringen Beträgen von Assoziation oder Dissoziation die Abweichungen von K in die Fehlergrenze des Experimentes fallen.

Auf die hierdurch entstehende Unsicherheit bei der Charakterisierung reiner Stoffe haben wir bereits S. 122 hingewiesen.

Immerhin wird aber bei größeren Beträgen von Assoziation oder Dissoziation in den Gemischen die Messung von K zumindest in qualitativer Beziehung gute Anhaltspunkte liefern.

Schlußwort.

Uebersehen wir den Zusammenhang der Eigenschaftskurven flüssiger binärer Gemische mit ihrer molekularen Konstitution, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

Normalem Verhalten normaler Komponenten in den Mischungen entspricht im allgemeinen ein leicht positiver Verlauf der Mischungswärme- und Dampfdruckkurven bzw. ein je nach Umständen positiver oder negativer Verlauf der Volumänderungskurven. Bei allen drei Eigenschaftskurven tritt streng additiver Verlauf nur in besonderen Fällen ein bei annähernder Gleichheit der kritischen Drucke (isofluide Flüssigkeiten nach Biron). Abweichungen vom berechenbaren Verlauf der Mischungswärmekurven im Sinne von Wärmeentwicklung bzw. Wärmeabsorption zeigen qualitativ mit großer Schärfe exotherme bzw. endotherme Reaktionen an, in der Regel also Bildung bzw. Zerfall exothermer Komplexe. Sie deuten also auf Verminderung bzw. Vermehrung der wahren Molzahl. Während sich quantitative Schlüsse auf die wahre Molzahl aus der Mischungswärme allein nicht ziehen lassen, läßt sich dies aus dem Vergleich der für normales Verhalten berechenbaren mit den experimentell beobachteten Dampfdruckkurven in einiger Annäherung tun (Dolezaleks Methode).

Aus den Volumänderungskurven allein lassen sich keine bindenden Schlüsse auf die Aenderung der Molzahl in dem in bezug auf

[1]) R. Kremann und E. Philippi, Monatsh. f. Chem. **29**, 891; 1908.

Mischungswärme und Dampfdruck dargelegten Sinne ziehen, da den beiden inversen Arten der Aenderung der Molekülzahl kein eindeutig bestimmbares Vorzeichen der Volumänderung zukommt. Von den übrigen Eigenschaftskurven scheint das Brechungsvermögen sichtbarer Wellen nicht eindeutig das Fehlen oder Eintreten chemischer Reaktionen in einem Flüssigkeitsgemisch anzuzeigen. Ein gleiches gilt auch für das magnetische Drehungsvermögen. Hingegen lassen positive Abweichungen der Kurven des langwelligen Refraktionsvermögens, der inneren Reibung, der Oberflächenspannung bzw. der molekularen Oberflächenenergie mit erheblicher Sicherheit den Schluß auf Reaktionen, die mit Verminderung der Molekülzahl verlaufen, also auf Bildung von Verbindungen zu. Der umgekehrte Schluß auf das Fehlen von Verbindungen aus dem Fehlen positiver Abweichung bei diesen Eigenschaftskurven dürfte jedoch unstatthaft sein.

Während wir bei diesen Eigenschaftskurven bei besonders starken negativen Abweichungen den Schluß auf die inverse Art von Reaktionen, Zerfall assoziierter Komplexe, in den Mischungen ziehen dürften, scheint bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Verlauf der Kurven nicht eindeutig bestimmbar, indem diese hier je nach Umständen negativ bis im Grenzfalle mehr oder minder streng additiv sein können.

Bei der Deutung der Eigenschaftskurven darf schließlich auch nicht außer acht gelassen werden, daß im besonderen bei assoziierten Komponenten deren isothermer Zerfall in den binären Mischungen neben der Bildung von Komplexen verlaufen kann. In solchen Fällen werden die beiden inversen Arten von chemischen Reaktionen inverse Einflüsse auf den Verlauf der Eigenschaftskurven ausüben und zu einer Kompensationskurve führen, deren Typus je nach dem Ueberwiegen des einen oder des anderen Einflusses verschieden sein, im Grenzfalle additivem Verlauf entsprechen kann, ein Umstand, dessen Nichtberücksichtigung bei der Deutung von Eigenschaftskurven gegebenenfalls leicht zu falschen Schlüssen führt.

Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung mit der Zelluloseindustrie.

Vortrag in der Versammlung schwedischer Chemiker in Gothenburg 1913.

Von

Prof. Dr. Wilh. Palmaer in Stockholm.

Mit 19 Abbildungen.

Die Elektrolyse von Kochsalzlösungen wird heutzutage in großem Maßstab in verschiedenen Ländern betrieben und zwar für drei verschiedene Zwecke, nämlich:

Darstellung von kaustischem Natron und Chlor bzw. Chlorkalk;

Darstellung von Natriumhypochloritlösung (Bleichflüssigkeit);

Darstellung von Natriumchlorat.

Von diesen drei Verfahren sind die beiden ersteren von bedeutendem Interesse für die Zelluloseindustrie, weil sie teils Bleichmittel für Zellulose liefern, d. h. Natriumhypochloritlösung, festen Chlorkalk oder Chlorkalklösung und eventuell gasförmiges oder flüssiges Chlor, teils kaustisches Natron für die Sodazellulosemethode.

Die letztere Zellulosemethode wird in Schweden gewöhnlich die „Sulfatzellulosemethode" genannt, was darauf beruht, daß das erforderliche Alkali seit längerer Zeit von den Fabriken selbst aus Natriumsulfat hergestellt wird, wobei eine schwefelnatriumhaltige Lauge entsteht. Im folgenden werde ich sie indessen oft die „Sodazellulosemethode" nennen, was ja die ursprüngliche Bezeichnung war, die man übrigens neuerdings zur Wiederaufnahme vorgeschlagen hat. Durch diese Bezeichnung wird auch angedeutet, daß, sofern nur elektrolytische Lauge für die Zelluloseproduktion angewendet wird, die Lauge von derselben Beschaffenheit ist wie bei der Einführung dieser Methode, wo die Lauge ausschließlich durch Kaustisierung von gekaufter Soda und demnach frei von Schwefelnatrium hergestellt wurde.

Die große Bedeutung, welche die Elektrolyse von Kochsalzlösungen bereits für die Zelluloseindustrie gewonnen hat, kann auf zwei etwas verschiedenen Wegen nachgewiesen werden.

Erstens hat die freistehende Produktion von Alkali und Chlor

durch Elektrolyse einen bedeutenden Umfang angenommen, was neben der Entwicklung des Solvay-Prozesses dazu beigetragen hat, daß der alte Leblancsche Sodaprozeß mit Salzsäure bzw. Chlorkalk als zweites Produkt nunmehr eine recht untergeordnete Rolle spielt. In Europa scheint der Leblanc-Prozeß hauptsächlich in England beibehalten zu sein, während sowohl in Deutschland wie in Frankreich die elektrolytischen Prozesse ihn in hohem Grade verdrängt haben. In diesem Zusammenhang sei indessen in Erinnerung gebracht, daß ein beträchtlicher Teil des im Handel vorkommenden Chlorkalks aus durch Elektrolyse von Chlorkaliumlösung anstatt Kochsalzlösung gewonnenem Chlor stammt. Besonders bemerkenswert ist hierbei, daß als Kraftquelle für Elektrolyse von Alkalichloriden in Deutschland stellenweise Braunkohle angewendet wird, woraus eine elektrische Pferdestärke bei einer Betriebszeit von 350 mal 24 = 8400 Stunden pro Jahr schwerlich billiger als für 125 Kronen[1]) erzeugt werden kann. Daß die Fabrikation bei diesem Preise überhaupt möglich ist, dürfte einerseits darauf beruhen, daß die Produkte in nächster Nähe Absatz finden und demnach die Frachtunkosten für dieselben niedrig werden; anderseits ist diese Tatsache unleugbar eine starke Stütze für die Ansicht, daß diese Methode mit Vorteil in Schweden ausgeübt werden kann, wo die Kraft sehr oft nur für z. B. 40 Kronen pro elektrische Pferdestärke und Jahr zu erhalten ist. Da nun die Zellulose- bzw. die Papierindustrie nebst der Textilindustrie die größten Verbraucher von Chlorkalk repräsentiert, ist demnach hiermit die Bedeutung der elektrolytischen Methoden für die Zelluloseindustrie erwiesen.

Ein zweiter, noch deutlicherer Beweis für die Bedeutung dieser Methoden für die genannte Industrie liegt darin, daß sie mehr und mehr direkt bei Zellulosefabriken zur Anwendung gekommen sind. Seit dem Jahre 1900 haben wir in Schweden in Billingsfors Aktiebolag, Billingsfors, eine Anlage zur Herstellung von Natriumhypochloritlösung zum Bleichen der in derselben Fabrik hergestellten Sulfatzellulose. Später ist die elektrolytische Produktion von Alkali und Chlor, wobei das Alkali zum Kochen des Holzes angewendet wird, bei einer Reihe Zellulosefabriken in Amerika und Europa aufgenommen worden, worüber nachstehend noch mehr auszuführen sein wird.

Über die Prinzipien der elektrolytischen Methoden.

Bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung bilden sich in erster Linie Wasserstoffgas und Natriumhydrat an der Kathode und Chlor an der

[1]) 1 schwedische Krone = 1 Mark 12 Pfg. (unter normalen Verhältnissen).

Anode. Will man sowohl Alkali als Chlor produzieren, so wird demnach als Prinzip für die Elektrolyse von maßgebender Bedeutung, Kathoden- und Anodenprodukt mittels Diaphragmas oder auf andere Art zu sondern.

Geschieht dies nicht, so verbreitet sich das an der Kathode entstandene Alkali dank der Umrührung durch die entwickelten Gase sehr bald nach der Anode und gibt dann mit dem Chlor in erster Linie Natriumhypochlorit. Das Prinzip für die sog. direkte Natriumhypochloritdarstellung wird demnach, Kochsalzlösung ohne Diaphragma zu elektrolysieren. Indessen kann natürlich Natriumhypochloritlösung auch gewonnen werden durch Einleiten von Chlorgas in Alkali, jedes für sich produziert, und dies wird die indirekte Methode genannt.

Bei der Darstellung von Natriumhypochlorit, sei es nach der direkten oder indirekten Methode, wird das Alkali nicht nutzbar gemacht,was zur Folge hat, daß diese Produktion im allgemeinen weniger ökonomisch werden muß als gleichzeitige Darstellung von Bleichmittel (Chlor) und Alkali. Um durch Ziffern den Unterschied zwischen den beiden Hauptarten der Kochsalzelektrolyse beleuchten zu können, werde ich indessen auch kurz die Produktion von Natriumhypochlorit erörtern.

I.

Produktion von Natriumhypochloritlösung (Bleichflüssigkeit).

A. Die direkte Methode.

Hierfür gibt es, abgesehen von veralteten Apparaten, mancherlei verschiedene Elektrolyseurtypen, die jedoch nur recht unbedeutend von einander abweichen. Einer derselben ist der von Siemens u. Halske Aktiengesellschaft, Wernerwerk, Berlin-Nonnendamm verkaufte Apparat „System Siemens-Schuckert". Recht zuverlässige, wenn auch nicht vollständige Beschreibungen der Apparate selbst finden sich in einem von W. Ebert und J. Nußbaum herausgegebenen Werk[1]).

In jeden Elektrolyseur sind eine Anzahl parallelgeschaltete Anoden eingesetzt, bestehend aus dünner Platinfolie versehen mit geeigneter Stütze, und außerdem als Kathoden Kohleplatten (von künstlichem Graphit, nach Achesons Methode hergestellt), und zwar eine Kathode mehr, als die Zahl der Anoden beträgt.

---

[1]) „Hypochlorite und elektrische Bleiche. Praktisch angewandter Teil", Bd. 38 der Monographien über angewandte Elektrochemie.

Zu demselben Typus, d. h. mit Platinanoden und Kohlekathoden, gehört der von Dr. P. Schoop konstruierte Elektrolyseur.

Sowohl Anoden als Kathoden von Kohle werden in Haas u. Oettels Elektrolyseur, auch genannt Haas u. Stahls Elektrolyseur, angewendet.

Sowohl Anoden als Kathoden von Platin können natürlich auch angewendet werden, beispielsweise in Kellners Elektrolyseur.

In bezug auf das Elektrodenmaterial sei folgendes bemerkt:

Platin als Kathode anzuwenden anstatt Kohle bedingt keine nennenswerten Vorteile, wohl aber wesentlich vermehrte Anlagekosten, zumal bei den heutigen Platinpreisen, weshalb Vorrichtungen mit Anode und Kathode aus Platin jetzt bei größeren Anlagen nicht in Frage kommen.

Platin als Anode anzuwenden gewährt einen bestimmten Vorteil gegenüber der Anwendung von Kohle als Anode, weil der Schlamm, der von einer Kohleanode abgesondert wird, nachteilig auf die Haltbarkeit der gewonnenen Hypochloritlösung einwirkt, indem der Kohlenschlamm eine katalytische Zersetzung des Hypochlorits bewirkt.

Das System Platin als Anode und Kohle als Kathode dürfte daher das rationellste sein, aber seitdem der Platinpreis enorm gestiegen und sehr schwankend geworden ist, werden mit diesem System die Kosten für eine größere Anlage so bedeutend, daß man nicht bestimmt sagen kann, daß dieses System unter allen Umständen dem System, wo Kathode und Anode aus Kohle bestehen, vorzuziehen ist.

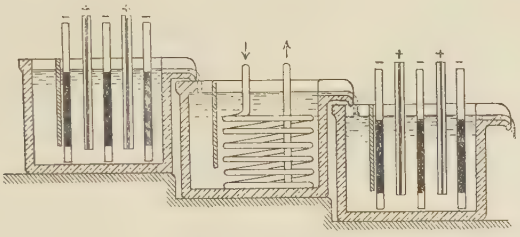
Von der direkten Hypochloritproduktion kann ferner im allgemeinen folgendes gesagt werden:

Eine Abkühlung der Flüssigkeit ist notwendig, weil die Temperatur hier z. B. 45° nicht übersteigen darf, da sonst ein allzugroßer Stromverlust durch Chloratbildung eintritt. Die Abkühlung wird bei größeren Anlagen am besten in der Weise bewirkt, daß in der Serie von Elektrolyseuren, durch welche die Salzlösung rieseln muß, bis sie fertig ist, in gewissen Abständen mit Kühlschlangen von Blei versehene Bäder eingeschoben werden, durch welche die Flüssigkeit hindurchpassieren muß (vgl. Fig. 1, wo das mittlere Gefäß ein Kühlbad repräsentiert).

Die Spannung pro Zelle ist hoch im Vergleich zu anderen elektrolytischen Prozessen. Dies rührt daher, daß man, auf Grund der nachstehend erwähnten hohen Salzverluste, mit ziemlich verdünnten Kochsalzlösungen arbeitet. Sie beträgt bei 10 %iger Salzlösung etwa 6,6 Volt pro Zelle.

Stromausbeute. Das zuerst gebildete Produkt, das Hypochlorit, verwandelt sich von selbst mit einer gewissen Geschwindigkeit in Chlorat (und Kochsalz). Diese Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, und dies ist der Grund, weshalb man die Temperatur in den Bädern nicht über etwa 45° steigen lassen darf. Ferner wächst die Geschwindigkeit der Chloratbildung mit der Konzentration des Hypochlorits in der Lösung. Dies hat zur Folge, daß, wenn die Hypochloritkonzentration einen gewissen Wert erreicht hat, die Chloratbildung gleichen Schritt mit der durch den Strom verursachten Neubildung von Hypochlorit hält, d. h. die Hypochloritmenge in der Lösung erreicht ein bestimmtes Maximum, worauf die Stromausbeute in bezug auf Hypochlorit gleich Null wird. Daher muß man, um eine angemessene Stromausbeute zu erzielen, die Elektrolyse unterbrechen, wenn eine

Fig. 1.



bestimmte Menge Hypochlorit gebildet ist — eine Menge, die nur einem Bruchteil des in Lösung befindlichen Kochsalzes entspricht, dessen Quantum mit Rücksicht auf den Leitungswiderstand anderseits nicht zu klein genommen werden darf. Andere Ursachen für Stromverluste sind nutzloses Entweichen von Sauerstoff an der Anode und Reduktion bereits gebildeten Hypochlorits an der Kathode. Man erreicht eine Stromausbeute von 60—70 %.

Salzverbrauch. Aus den eben angeführten Gründen kann nur ein kleiner Teil des Kochsalzes in Hypochlorit verwandelt werden. Laut von Ingenieur Heß[1]), der für Siemens-Schuckerts Rechnung im Jahre 1900 die bereits erwähnte Anlage bei Billingsfors erbaute, und von Engelhardt[2]) gemachten Angaben erhält man auf Billingsfors aus einer 10 %igen Kochsalzlösung, mit einem täglichen Salzverbrauch von 5600 kg, pro Tag 56 m³ Bleichflüssigkeit mit einem Gehalt von

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1900/01, S. 120.

[2]) „Hypochlorite und elektrische Bleiche. Technisch-konstruktiver Teil." Monographien über angewandte Elektrochemie Nr. 8, S. 119.

14,5 g „wirksamen Chlors" pro Liter (die Lösung wird später verdünnt), entsprechend etwa 810 kg wirksamem Chlor pro 24 Stunden. Aus diesen Zahlen ist leicht zu berechnen, daß nur etwa 12 % des Kochsalzes in Hypochlorit verwandelt werden. Indessen arbeitet man wenigstens an gewissen Stellen so, daß nur etwa 10 % des Kochsalzes in Hypochlorit übergeführt werden — und zwar zwecks Erreichung einer besseren Stromausbeute.

Es wäre nun am nächstliegenden, die von den Bleichbehältern abfließende Lösung von neuem zu elektrolysieren, in welchem Fall die Elektrolyse offenbar nicht weiter getrieben werden müßte, als bis ein Hypochloritgehalt erreicht ist, der dem für die Bleichung erforderlichen entspricht, um auf solche Art größere Kochsalzverluste zu vermeiden. Diese Arbeitsweise ist indessen, soweit bekannt, bisher nicht in der Praxis angewendet worden, und der Grund dazu ist zunächst der, daß die von den Bleichbehältern abfließende Flüssigkeit eine ganze Menge aufgelöste organische Stoffe enthält, welche bei erneuter Elektrolyse ein lästiges Schäumen verursachen. Man hat daher bis jetzt die verbrauchte Salzlösung, in der sich also die ganze aufgelöste Kochsalzmenge befindet, weglaufen lassen. Dies hat wiederum zur Folge, wie gleich gezeigt werden wird, daß der Kochsalzverbrauch der größte Ausgabeposten bei diesem Verfahren ist.

Es scheint indessen nicht unmöglich, das Verfahren in dieser Hinsicht erheblich zu verbessern, so daß die Salzlösung von neuem angewendet werden kann; einige zu diesem Zweck auf meinen Vorschlag von dem allzufrüh dahingeschiedenen Ingenieur W. Brehmer ausgeführte Untersuchungen im Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule, die jetzt jedoch wieder aufgenommen worden sind, haben recht vielversprechende Resultate ergeben.

Kostenberechnungen.

Heß und Engelhardt haben an den vorstehend angegebenen Stellen eine recht zuverlässige Kalkulation über die Anlage bei Billingsfors gegeben.

Hier werden etwa 14 tons Sulfatzellulose in 24 Stunden gebleicht, wozu etwa 820 kg bleichenden Chlors erforderlich sind, und für die Herstellung einer entsprechenden Menge Bleichflüssigkeit (vgl. oben) werden nach Heß etwa 390 elektrische Gleichstrompferdekräfte angewendet. Die Anlage umfaßt etwa 45 Elektrolyseure für 1000 Amp. zu je 1600 Kronen, was 72 000 Kronen ausmacht.

Die gesamten Anlagekosten können demnach auf etwa 100 000 Kronen veranschlagt werden (vgl. die Kosten für Verzinsung nachstehend).

Die Betriebskosten pro 24 Stunden gibt Heß an wie folgt:

		Pro ton Zellulose
Kraft $\frac{390}{300}$ = 1,3 PS-Jahr Gleichstrom à Kr. 40 . . .	Kr. 52	Kr. 3,71
Salz 5,6 tons à 19,20	„ 107	„ 7,64
Arbeitslöhne	„ 7	„ 0,50
Amortisation und Reparaturen	„ 16	„ 1,14
Zinsen Kr. 6000 pro Jahr	„ 20	„ 1,43
	Kr. 202	Kr. 14,42

Die täglich produzierte Chlormenge, 820 kg, entspricht 2460 kg $33^1/_3$%igem Chlorkalk. $33^1/_3$ % Gehalt an bleichendem Chlor kann als ungefähr normal für Chlorkalk angesehen werden, der eine Zeitlang auf Lager gelegen hat. Hiernach würde demnach das Ersatzmittel (Hypochloritlösung) für 1 ton Chlorkalk zu stehen kommen auf:

$$\frac{202{,}00}{2{,}46} = \text{Kr. } 82{,}10.$$

Bei einem Vergleich mit dem Preise für gekauften Chlorkalk, etwa 90 Kronen pro ton, darf man nicht vergessen, daß, wenn solcher angewendet wird, in der Regel Frachtspesen hinzukommen und außerdem Kosten für die Arbeit des Auflösens desselben; die letzteren können ebenso hoch angesetzt werden wie die Arbeitslöhne bei der Hypochloritherstellung, also $\frac{7}{2{,}46}$ = etwa 3 Kronen pro ton Chlorkalk.

Man behauptet, daß beim Bleichen von Baumwolle und anderen Textilwaren eine Lösung von Natriumhypochlorit, die laut der Analyse die gleiche Menge wirksames Chlor enthält wie eine bestimmte Menge Chlorkalk, sich doch bis zu $^1/_3$ wirksamer zeigt als letzterer. Da indessen angegeben wird, daß dies nicht für Zellulose gilt, ist das Verhältnis in diesem Zusammenhang ohne Bedeutung.

Die Produktionskosten bei anderen Methoden dürften sich annähernd ebenso hoch stellen, da der Kraftverbrauch ungefähr der gleiche ist, während die in der Anlage wohlfeileren Elektrolyseure, wo auch die Anoden aus Kohle bestehen, höhere Unterhaltungskosten wegen der Abnutzung der Kohleanoden bedingen und eine weniger haltbare Lösung geben.

Als eine Zusammenfassung des Angeführten kann demnach gesagt werden, daß die direkte Hypochloritdarstellung das Bleichmittel zu einem Preise liefert, der nur wenig geringer ist als die Kosten bei Anwendung von Chlorkalk zu den heutigen Preisen, so daß der Vorteil dieser Methode hauptsächlich darin liegt, daß man vor eventuellen Steigerungen des Preises für Chlorkalk geschützt ist. Recht viel günstiger würde sich die Sache indessen gestalten, wenn man den Salzverbrauch vermindern kann, wie oben angedeutet wurde.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf aufmerksam gemacht, daß die Methode sich nur für die Anwendung von Bleichflüssigkeit an Ort und Stelle eignet, da nennenswerte Transporte sich nicht verlohnen. Dies erhellt aus einer einfachen Berechnung.

Eine 10%ige Kochsalzlösung mit 14,5 g bleichendem Chlor pro Liter und dem spez. Gew. 1,07 enthält 13,5 kg bleichendes Chlor pro ton Lösung. 1 ton 35%iger Chlorkalk enthält 350 kg bleichendes Chlor. Für dieselbe Menge bleichendes Chlor werden also die Frachtspesen für die Hypochloritlösung $\frac{350}{13{,}5} = 26$mal größer als für den festen Chlorkalk.

Die Methode würde sich in der Zelluloseindustrie zunächst für Sulfitfabriken eignen, wo man selbst keine Verwendung für das Alkali hat, falls man nicht wünscht, sich mit dem Verkauf desselben zu befassen. Da der Preis für gebleichte Ware sich pro ton 30—40 Kronen höher stellt, als für ungebleichte, ist sie ersichtlich ebenso lohnend oder richtiger noch besser wie Bleiche mit gekauftem Chlorkalk. Indessen scheint sie in neuerer Zeit in der Zelluloseindustrie keine größere Ausbreitung mehr gewonnen zu haben; in Amerika hörte ich nichts von einer derartigen Anlage. Der Grund hiervon dürfte wahrscheinlich der sein, daß die Produktion von Alkali und Chlor im allgemeinen noch vorteilhafter ist.

Früher gab es in Schweden, nämlich auf dem Stjärnfors Werk in Värmland, eine Anlage nach einer älteren Methode von Hermite. Diese Anlage wurde Anfang der neunziger Jahre errichtet. Hermites Apparate waren kostspielig und nicht dauerhaft und sind, nachdem sie abgenutzt waren, auf Stjärnfors nicht durch andere ersetzt worden. In Frankreich soll es eine Anlage zum Bleichen von 4000 tons Sulfitzellulose pro Jahr mittels elektrolysierter Kochsalzlösung bei der Papeterie Berges Fabrik in Lancey geben.

Dagegen ist in der Textilindustrie die direkte Darstellung von Natriumhypochloritlösung durch Elektrolyse sehr verbreitet, dank der

bequemen und sauberen Arbeitsweise und wohl auch deswegen, weil der Chlorkalk beim Einkauf in kleineren Posten erheblich teurer zu stehen kommt als in größeren Partien.

B. Die indirekte Methode.

Diese geht, wie bereits erwähnt, darauf hinaus, nach einer der im folgenden beschriebenen Methoden Chlor und Natronlösung herzustellen und dann das Chlorgas in die Natronlösung einzuleiten, um Hypochloritlösung zu erhalten. Diese Methode gestaltet sich günstiger als die direkte, weil der Kraftverbrauch für die Elektrolyse, wie nachstehend näher gezeigt werden wird, geringer ist, was daran liegt, daß die Stromausbeute höher und die Spannung niedriger ist, während außerdem der Salzverlust kleiner wird. Andererseits kommt die Arbeit der Einleitung des Chlors in die Lauge hinzu.

Aus diesem Grunde eignet sich dieses Verfahren nicht für kleinere Anlagen (Textilindustrie). Für einen größeren Betrieb bedingt es, im Vergleich mit der Darstellung von Alkali und Chlorkalk, eine Preisgebung des Alkalis, freilich unter Ersparung des für die Produktion des Chlorkalks erforderlichen Kalkes. In den Fällen, wo auch für das Alkali Verwendung vorhanden ist, dürfte daher auch die indirekte Hypochloritmethode nicht in Frage kommen. Ich habe es demnach für überflüssig gehalten, Kostenberechnungen über die indirekte Methode aufzustellen, die übrigens mit Hilfe von Kalkulationen für die Herstellung von Alkali und Chlorkalk leicht gemacht werden können.

II.

Herstellung von kaustischem Natron und Chlor.

Die zahlreichen Apparate — Elektrolyseure — welche für elektrolytische Produktion von kaustischem Natron und Chlor in praktischen Gebrauch gekommen sind, können in drei Hauptgruppen eingeteilt werden:

Elektrolyseure mit Kathode von flüssigem Metall;

Diaphragmaverfahren;

auf ausschließlich dem verschiedenen spez. Gewicht verschiedener Teile der Lösung bei der Elektrolyse basierte Verfahren;

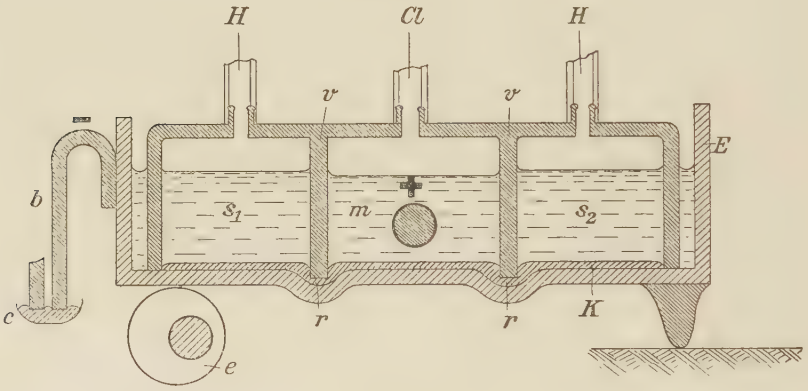
und ich werde hier nachstehend eine Übersicht über dieselben geben.

A. Elektrolyseure mit Kathode aus flüssigem Metall.

a) Elektrolyseure mit Quecksilberkathode.

1. Castner-Kellners Zelle. Der älteste Elektrolyseur mit Quecksilberkathode, der noch immer mit mutmaßlich recht unbedeutenden Veränderungen im Gebrauch ist, ist der sog. Castner-Kellnersche. Patente wurden, obgleich unabhängig voneinander, ungefähr gleichzeitig angemeldet von dem Amerikaner H. Y. Castner (englisches Patent vom Jahre 1892, u. a. m.) und dem Österreicher C. Kellner (deutsches Patent vom Jahre 1892); später aber wurden die zahlreichen recht gleichartigen Patente von einer und derselben Gesellschaft angekauft. So wie die Methode in der Praxis angewendet

Fig. 2.



wird — mit einer Konstruktion, die in einer wesentlichen Hinsicht von der in den Patentschriften beschriebenen abweicht — wird sie etwas schematisch in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Figur stellt einen Querschnitt des Apparates dar. Der Elektrolyseur (E) besteht aus einem Kasten von Gußeisen, versehen mit zwei längslaufenden Rinnen im Boden (r). Am Boden liegt eine Schicht Quecksilber (K) 3—5 mm hoch. In den eisernen Kasten ist eine flache Glocke von Steinzeug (auch Schiefer wird hierzu angewendet) eingesetzt, versehen mit zwei Seitenwänden und zwei längslaufenden Scheidewänden (v), die in die Rinnen (r) eintauchen. Hierdurch wird der Elektrolyseur in drei längliche Räume eingeteilt.

Der Zwischenraum (m) ist mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt und hier erfolgt die Elektrolyse. Als Anode ist ein Netz von Platin-

draht oder eine Kohleanode eingesetzt — eine bessere Konstruktion einer solchen als den in der Figur gezeichneten Stab finden wir nachstehend z. B. bei Whitings Zelle. Als Kathode dient das am Boden von *m* liegende Quecksilber; der eiserne Kasten (*E*) ist verbunden mit der negativen Stromleitung, mittels des Kupferbügels *b*, der in eine mit Quecksilber gefüllte Schale *c* eintaucht. Der Abstand zwischen Kathode und Anode (Kohle) beträgt etwa 12 mm ($^1/_2$ Zoll).

Das an der Anode entwickelte Chlorgas wird durch eine Abzugsröhre (*Cl*) weggeleitet; an dem Quecksilber wird das Natrium abgeschieden, so daß Natriumamalgam gebildet wird, welches man in den Seitenräumen (S_1, S_2) sich mit Wasser umsetzen läßt zur Bildung von Natriumhydrat und Wasserstoff, der durch das Abflußrohr (*H*) entweicht. Um diesen Umsatz zu fördern, werden zwei Mittel angewendet. Teils wird der Apparat in eine langsam schaukelnde Bewegung versetzt dadurch, daß er auf der einen Seite auf einer festen Unterlage, auf der anderen aber auf einer rotierenden Exzenterscheibe (*e*) ruht. Hierdurch wird das Quecksilber zwischen dem Zwischenraum und den Seitenräumen hin und her geführt. Teils pflegt man auf das Quecksilber in den Seitenräumen Eisendrahtnetze einzulegen, wodurch ein galvanisches Element entsteht, das die Auslösung des Natriums aus dem Quecksilber fördert.

Vorrichtungen zur Zuleitung von Salzlösung sowie zur Zuleitung von Wasser und Ableitung von Natronlauge sind in der Figur nicht eingezeichnet.

Für einen Elektrolyseur zu etwa 550 Amp. werden folgende Maße angegeben: Länge 180 cm (6 engl. Fuß); Breite 90 cm (3 engl. Fuß); Höhe 15 cm (6 Zoll).

Spannung. Bei den Quecksilberapparaten werden im allgemeinen 4—4,5 Volt pro Zelle angewendet, wenn Kohle als Anode benutzt wird, und 5—5,5 Volt pro Zelle, wenn Platin als Anode dient. Daß man in letzterem Falle mit einer höheren Spannung rechnen muß, rührt daher, daß es unökonomisch wird, zu viel von dem teuren Platin anzuschaffen, weshalb ein beträchtlicher Spannungsfall in der Elektrode selbst vorkommt, wenn sie von Platin ist.

Die Stromausbeute beträgt bei den Quecksilberapparaten rund 90 %, sowohl in bezug auf Alkali als auf Chlor. Der Stromverlust (etwa 10 %) rührt daher, daß die Salzlösung trotz der hohen Temperatur etwas Chlor aufgelöst enthält, das mit dem Natriumamalgam unter Bildung von Quecksilberchlorür und Rückbildung von Kochsalz reagiert, und ferner teils, was das Alkali anbelangt, daher, daß etwas Wasserstoff neben dem Natrium auf dem Quecksilber abgeschieden wird, und teils,

was das Chlor anbelangt, daher, daß etwas Sauerstoff neben Chlor an der Anode entweicht. Bei der Anwendung von Kohleanoden wird der so entwickelte Sauerstoff der Hauptsache nach in Kohlensäure übergeführt.

Produkte. Das gewonnene Chlor ist bei Anwendung von Platinanoden nur durch Sauerstoff verunreinigt und gilt einen hochgradigen Chlorkalk (37 % und mehr). Die abrieselnde Natronlauge kann bis zu 20prozentig oder mehr gewonnen werden — die Grenze wird dadurch gesetzt, daß die Reaktion des Amalgams träger wird, je konzentrierter die Lauge ist. Sie ist praktisch frei von Kochsalz, das nur in dem Maße mitkommen kann, als es zwischen den Scheidewänden und dem Quecksilber in den Rinnen durchschlüpfen kann. Nach Konzentrieren auf 40 % dürfte die Lauge nicht mehr als etwa 0,5 % Kochsalz enthalten. Die gemachten Angaben über Spannung, Stromausbeute und Produkte gelten in der Hauptsache für sämtliche Quecksilberverfahren.

Die geschilderten Apparate werden von der Castner Elektrolytic Co. benutzt, welche drei Fabriken in Niagara Falls, N. Y., mit insgesamt etwa 10 000 PS. hat. Kochsalzlösung wird elektrolysiert und die Produkte, welche verkauft werden, sind: kaustisches Natron, sicher in fester Form, möglicherweise zum Teil in Lösung, Chlorkalk und etwas flüssiges Chlor.

Die Castner-Kellner Alkali Company, Liverpool, hat eine Fabrik bei Weston Point unweit Runcorn in England, die im Jahre 1906 mit 4000 PS. [erzeugt aus Brennstoff (Mond-Gas)] arbeitete. Nach Lucion[1]) verwenden die Deutschen Solvay-Werke in Bernburg, seitdem die Firma Solvay u. Co. in Brüssel im Jahre 1895 die Castner-Kellnerschen Patente für europäische Länder außer England angekauft hat, den Castner-Kellner-Apparat in einer Anlage für 1500 PS. in Osternienburg. Derselbe Autor gibt an, daß eine Fabrik von 1000 PS. nach demselben Verfahren in Jaice, Bosnien, erbaut worden ist.

Apparate desselben Prinzips werden von der Elektrokemiska Aktiebolaget, Bengtsfors, Schweden, angewendet, die zurzeit die einzige Anlage für elektrolytische Produktion von Alkali und Chlor in Schweden ist[2]). Der Kraftbetrag bei Bengtsfors beziffert

---

[1]) Lucion, „Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden." Monographien über angewandte Elektrochemie Bd. 23, S. 155 ff. (1906).

[2]) Nachdem dies geschrieben wurde, ist von Uddeholms Aktie-

sich auf 400 PS. Ursprünglich wurde nur Chlorkaliumlösung elektrolysiert, aber nunmehr zum Teil auch Chlornatriumlösung. Die Produkte sind Kaliumhydrat und Natriumhydrat, welche teils in Lösung, teils in fester Form verkauft werden, und Chlorkalk. Die Anoden sind hier von Platin.

Ich habe unter den Quecksilberzellen zunächst als typisches Beispiel den Castner-Kellner-Apparat besprochen, der, soweit bekannt, zuerst in praktischen Gebrauch gekommen ist und auch die einfachste Konstruktion zeigt, die indessen nunmehr stellenweise modifiziert sein dürfte. Verschiedene andere Typen von Quecksilberzellen sind indessen später in praktischen Gebrauch gekommen, und noch viel mehr wurden patentiert. Die verschiedenen Typen unterscheiden sich voneinander hauptsächlich durch die Art und Weise, wie die Bewegung des Quecksilbers zuwege gebracht wird, und durch die Anordnung, wie der Umsatz zwischen Amalgam und Wasser gefördert wird. Diese anderen Zellen sind in der Regel komplizierter und etwas kostspieliger in der Anlage, aber man hat diesen Übelstand nicht gescheut, um das Ziel zu erreichen, die Bewegung des Quecksilbers besser kontrollieren zu können. Bei dem Schaukeln ist die Bewegung des Quecksilbers nicht sehr schnell, so daß häufig eine Konzentrierung des Natriums über den normalen Gehalt (0,02 %) eintritt, wodurch festes Amalgam ausgeschieden wird und die Rinnen sich verstopfen. Eine raschere Bewegung dürfte aber nicht angebracht sein, da dann leicht Kurzschluß mit der Anode erfolgt.

2. Whitings Zelle. Die von J. Whiting konstruierte Zelle ist vom Erfinder ausführlich beschrieben[1]). Die Fig. 3 und 4 geben dieselbe wieder.

In dieser Zelle ist die Bewegung des Quecksilbers intermittent. Ein Quecksilberquantum wird in der Zersetzungskammer untergebracht und hier eine gewisse Zeit im Ruhezustand gelassen, so daß der Abstand zwischen dem Quecksilber und den Anoden keinen Schwankungen unterworfen ist. Nachdem sich innerhalb etwa 2 Minuten Natriumamalgam von gewünschter Konzentration gebildet hat, wird dasselbe vollständig aus der Zersetzungskammer entfernt, worauf neues Quecksilber, frei

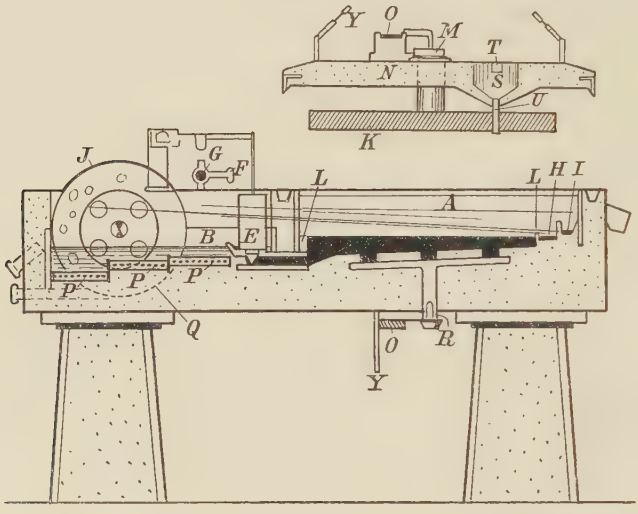
---

bolag eine zweite Fabrik zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor- und Alkalilauge bei Stjernsfors erbaut worden. Diese Fabrik produziert jährlich 1800 tons Chlorkalk und eine entsprechende Menge Natron. Von derselben Gesellschaft wird jetzt eine neue Fabrik für 4500 tons Chlorkalk pro Jahr bei Skoghall erbaut. Außerdem sind mehrere kleinere Anlagen bei schwedischen Zellulosefabriken im Bau.

[1]) Transaction of the American Electrochemical Society 17, 327—340 (1910).

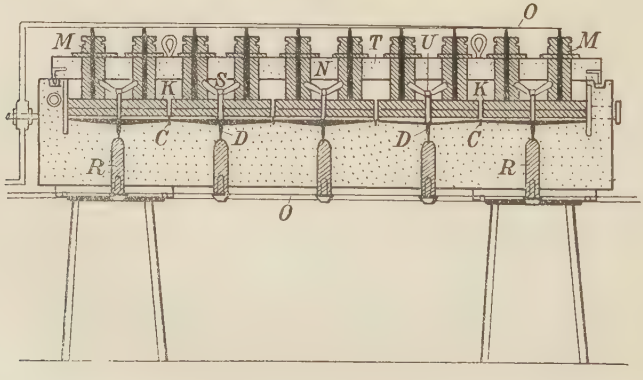
von Natrium, eingelassen wird. Da der Elektrolyseur mehrere (5 Stück) parallelgeschaltete Zersetzungskammern enthält, die sukzessive entleert und gefüllt werden, wird die Elektrolyse kontinuierlich, weil sie stets in vier Kammern vor sich gehen kann.

Fig. 3.



Die Zelle ist von Beton und ruht auf vier Betonpfeilern. Sie bildet einen flachen Kasten, durch eine Zementwand aus zwei Hauptabteilungen,

Fig. 4.



A und *B*, bestehend. Die größere oder Elektrolysenabteilung, *A*, ist wiederum durch niedrige Glaswände, *C*, in Sektionen oder Kammern (5 Stück) eingeteilt. Diese Sektionen haben einen schwach V-förmigen

Boden mit einer zentralen Rinne, *D*, an der Spitze des Winkels. Diese Rinnen führen mit gelinder Neigung nach der Umsatzabteilung *B*, wo der Umsatz zwischen Amalgam und Wasser vor sich gehen soll. Die Verbindungen mit *B* öffnen und schließen sich nach ihrer Reihenfolge mit Hilfe von konischen Ventilen, *E*, die durch an einer langsam rotierenden Welle, *C*, befestigte Hebekämme, *F*, in Bewegung gesetzt werden. Das andere Ende der Rinnen *D* kommuniziert mit der Verteilungsrinne *H*, und diese ihrerseits mit der Rinne *I*, die durch eine der Seitenwände des Zementgefäßes nach der Pumpe *J* geht, gelegen am jenseitigen Ende der Umsatzabteilung *B*.

Die Anoden, *K*, bestehen aus Platten von Achesongraphit; sie ruhen auf Leisten, *L*, so placiert, daß der Abstand zwischen Anode und Kathode so klein wie möglich wird, nämlich etwa 13 mm. Die Anodenplatten sind perforiert, damit das Chlorgas entweichen kann. In den Anoden sind Zuleiter, *M*, festgeschraubt, gleichfalls von Graphit, die durch den Deckel, *N*, der Elektrolysenabteilung gehen und durch einen Metallbügel mit der positiven Stromschiene, *O*, verbunden sind.

Die Umsatzabteilung (*B*) ist mit 3 Kanälen, *P*, versehen, bestehend aus Graphitplatten von geeigneter Konstruktion, die in der zitierten Abhandlung näher beschrieben sind, und etwas geneigt, so daß das Amalgam im Zickzack nach dem Pumpenloch, *Q*, herunterrinnt, von wo die Steinzeugpumpe *J* das vom Natrium befreite Quecksilber nach *I* zurückführt. Das Lokalelement, das den Umsatz des Amalgams mit Wasser fördern soll, besteht demnach hier aus Amalgam-Lauge-Graphit anstatt Amalgam-Lauge-Eisen wie im Castner-Kellner-Apparat.

Der Strom wird aus dem Apparat abgeleitet durch einen Eisenkörper, *R*, eingebettet in den Betonboden, und am oberen Ende mit dem Quecksilber und am unteren mit der negativen Stromschiene *O* verbunden.

Die Salzlösung, welche gesättigt ist, wird den Zellen in folgender Weise zugeführt. Im Deckel der Elektrolysenabteillung, *N*, sind becherförmige Vertiefungen, *S*, ebensoviel, wie die Anzahl der Kammern (5 Stück), ausgeschnitten, und diese Vertiefungen sind durch einen Kanal, *T*, miteinander verbunden. Vom Boden der Vertiefungen gehen Glasröhren, *U*, durch den Deckel und die Anoden, so daß jedes Rohr unter dem Niveau des Quecksilbers ungefähr inmitten jeder Sektion endigt. Salzlösung wird aus einem Behälter in die Becher *S* gefüllt. Solange die Kammern mit Quecksilber gefüllt sind, bleiben die unteren Öffnungen der Röhren geschlossen, so daß keine Lösung in die Zellen hineinrinnen kann. Aber sobald das Quecksilber aus einer Kammer abgezapft ist,

rinnt in diese eine gewisse Menge Salzlösung (der Inhalt eines Bechers) hinunter. Da diese Lösung schwerer ist als die zum Teil elektrolysierte Lösung in der Zelle, sinkt sie zu Boden und bildet eine Schicht von ungefähr 1,56 mm ($^1/_{16}$ Zoll) Dicke über den Glaswänden. Die so eingeführte Lösung ist frei von aufgelöstem Chlor, was für den Stromnutzen günstig ist und die Quecksilberverluste verringert. Die Salzlösung rinnt in die Steinzeugröhren ab, durch welche das Chlorgas abgezogen wird.

Die Größe der Zellen kann natürlich variieren je nach der Stromstärke, die man anzuwenden wünscht. Im Oxford Paper Companys Werk in Rumford, Me., wird eine Zelle benutzt, die etwa 1,8 mal 1,8 m mißt; sie enthält 5 Sektionen und wird mit 1200—1400 Amp. betrieben. Die Stromdichte sowohl an den Kathoden als den Anoden ist etwa 11 Amp. pro Quadratdezimeter. Die Spannung wird hierbei auf etwa 4 Volt angegeben, und die Stromausbeute auf 90—95 %.

Die Zelle läßt sich durch Abnehmen des Deckels leicht öffnen zum Reinigen (Beseitigung des Staubs von den Graphitanoden usw.), was angeblich einmal im Monat vorgenommen werden muß und von einem Mann in einer halben Stunde ausgeführt wird.

Die Temperatur übersteigt nicht 40 °; demzufolge ist sowohl die Chloratbildung als auch die Abnutzung an den Anoden sehr unbedeutend. Indessen nimmt der Gehalt an Hypochlorit, Chlorat und Sulfat (aus dem Kochsalz) allmählich zu, und nach einer gewissen Zeit muß die Salzlösung weggeschüttet werden.

Die Anodengase sollen 98 % Chlor und 2 % Wasserstoff enthalten.

Das Quantum Quecksilber beträgt 160—170 kg pro Zelle, entsprechend 20—22 kg pro PS. Der Quecksilberverlust auf chemischem Wege wird auf 2 % pro Jahr eingeschätzt, wozu noch Verluste durch Verschütten kommen, so daß der Gesamtverlust auf 6 % pro Jahr angegeben werden kann.

Die Whitings-Zelle arbeitet im Zusammenhang mit Zellulosefabrikation in der Fabrik der Oxford Paper Company in Rumford Falls, Me., welche Anlage ich im Oktober 1912 besichtigte. Für die Elektrolyse werden etwa 1150 Pferdekräfte Gleichstrom mit durchschnittlich 206 Volt Spannung angewendet. Die Elektrolyseure sind auf 3 Serien mit 48 Zellen in jeder Serie verteilt; jede Serie wird durch einen besonderen Gleichstromgenerator betrieben, wovon demnach 3 Stück in Tätigkeit sind, während einer als Reserve steht. Diese sind für 220 Volt mal 1500 Amp. = 330 KW. gebaut, gingen aber mit 206 Volt und etwa 1350 Amp., entsprechend 278 KW. oder etwa 380 PS. Die Spannung pro Zelle, einschließlich Verluste in den Zuleitungen, beträgt also 4,3 Volt.

Eine vierte Serie von Elektrolyseuren ist zur Zeit, wo dieses geschrieben wird, fertig, um alsbald in Gebrauch genommen zu werden.

Die Konstruktion der Zellen wich nur in einigen Details von der oben zitierten, von Whiting veröffentlichten Beschreibung ab. Die Dauerhaftigkeit der Kohleanoden wurde auf 1 Jahr angegeben. Früher oder später, je nach der Reinheit des Salzes, muß das Quecksilber herausgenommen und von Schlamm u. dergl. gereinigt werden. Im allgemeinen wird die Zelle ungefähr einmal im Monat reingemacht.

Die abfließende Lauge hatte das spez. Gewicht 1,10, entsprechend 9 % Natriumhydrat. Man legte hier keinen Wert darauf, eine konzentriertere Lauge zu gewinnen, da sie in der Fabrik zum Zellulosekochen diente, für welchen Zweck sie noch verdünnt wurde; sonst kann sie viel stärker gemacht werden (20 % oder mehr).

Das Chlor wurde in einen Absorptionsturm mit Kalkmilch geleitet, und die gewonnene Chlorkalklösung entsprach 14,5 metrischen tons 35%igen Chlorkalks pro 24 Stunden.

Für die Sodazelluloseproduktion wurde Pappelholz angewendet und 110 „short tons" gleich 100 metrische tons solcher Zellulose pro 24 Stunden produziert. Diese wurde mit der gewonnenen Lauge gekocht und mit Chlorkalklösung gebleicht.

Hierzu wurde noch nicht die gesamte Chlorkalklösung verbraucht. Der Überschuß diente zum Bleichen von Sulfitzellulose, wovon 80 bis 85 short tons gleich 72 bis 77 metrische tons pro 24 Stunden aus Nadelholz (spruce) produziert wurden. Hierfür reichte jedoch die Chlorkalklösung nicht völlig aus, sondern etwas Chlorkalk wurde zugekauft.

Man war in der Zellulosefabrik mit Whitings Methode durchaus zufrieden, die seit Januar 1910 in Gebrauch gewesen war. Eine andere Anlage nach dieser Methode kommt demnächst in Kalifornien in Gang.

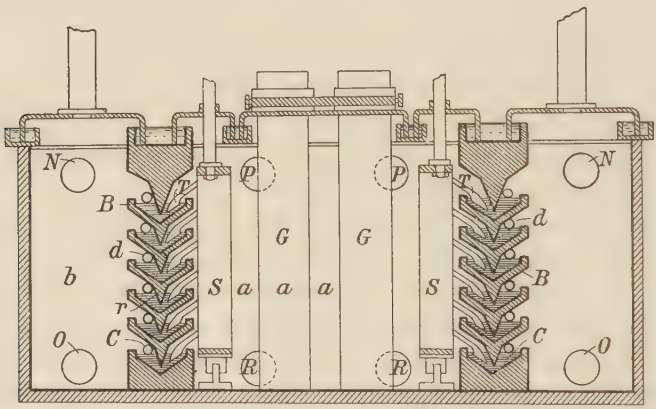
3. Wildermanns Zelle. Von Dr. M. Wildermann ist eine Quecksilberzelle konstruiert worden, die laut der Patentbeschreibung aussieht wie folgt (Fig. 5).

Die Zelle besteht aus einer Elektrolysenabteilung (*a*) und einer Umsatzabteilung für das Amalgam (*b*), die durch Zwischenwände getrennt sind, bestehend aus aufeinander gestellten, horizontalen breiten Rinnen (*B*), in welchen sich Quecksilber (*C*) befindet, das an den Innenseiten als Kathode dient, während an den Außenseiten der Umsatz zwischen Amalgam und Wasser stattfindet. An den Innenseiten tauchen in die Rinne Zähne (*T*) von Umrührern (*S*) ein, die den Zweck haben, daß das an der Oberfläche gebildete Amalgam gut in das darunter-

liegende Quecksilber hineingemischt wird und, wenn es auf solche Art unter den unteren Rand (*r*) hinuntergeführt ist, an der Außenseite wieder herauffliessen soll. An den Außenseiten werden kleine Kohlenstücke (*d*) auf das Quecksilber gelegt, um Lokalelemente zur Förderung des Umsatzes des Amalgams zu bilden. *G* sind die Anoden, die aus Achesongraphit bestehen. Gesättigte Salzlösung wird wie gewöhnlich als Elektrolyt angewendet, und die Stärke der gewonnenen Alkalilösung wird bei Elektrolyse von Chlorkalium auf 20 bis 22 % angegeben. *N*, *O*, *P*, *R* sind Zu- und Abflußröhren für Wasser, Lauge und Salzlösung.

Ein kennzeichnender Zug für Wildermanns Zelle ist, daß das Elektrolyseurgefäß selbst, ebenso wie die übrigen Teile (die Queck-

Fig. 5.



silberrinnen, Umrührer, Deckel — vgl. die Figur), von Eisen gemacht sind, das mit Ebonit überzogen ist. Wildermann gibt an, daß ein Ebonitüberzug von 1 mm gegen Chlor 8 Jahre vorhält, während Ebonit von Alkali überhaupt nicht angegriffen wird. Er gibt die Lebensdauer der Zelle auf 15 Jahre an, wonach man vermuten kann, daß der Ebonitüberzug etwa 2 mm dick ist.

Der Vorteil, die Quecksilberkathode an den Seitenwänden anstatt am Boden anzubringen und sie umzurühren, liegt angeblich darin, daß die Quecksilberfläche auf solche Art frei von Schlamm gehalten wird, der sich statt dessen am Boden des Apparats ansammelt. Der Erfinder gibt an, daß in der Zellstoffabrik Waldhof (worüber mehr weiter unten) billiges Salz von niedriger Qualität mit etwa „4 % sulphates, calcium, magnesium, iron, slate (?) etc." angewendet wird,

und daß gleichwohl die Zellen nicht öfter als jeden 6. bis 8. Monat reingemacht zu werden brauchen, weshalb er meint, daß mit besserem Salz die Zellen 1 Jahr oder länger würden arbeiten können, ohne auseinandergenommen zu werden.

Wildermann gibt an, daß seine Art, das Quecksilber umzurühren, zur Folge hat, daß die Stromdichtigkeit an der Kathode gesteigert werden kann. Sie beträgt in Castner-Kellners Zelle etwa 10 Amp. pro Quadratdezimeter (laut einer Angabe 12 Amp. pro Quadratdezimeter; Wildermann gibt für diese Zelle 6—8 Amp. pro Quadratdezimeter an, was zu wenig ist) und für Whitings Zelle etwa 11 Amp. pro Quadratdezimeter, wie bereits erwähnt. Wildermann gibt für seinen Apparat die Stromdichtigkeit auf 30—33 Amp. pro Quadratdezimeter der Kathode an und behauptet, sie verdoppeln zu können. Es muß jedoch betont werden, daß dafür die Spannung erhöht werden muß. Bei 30—33 Amp. pro Quadratdezimeter beträgt die Spannung bei 70° 5,5 bis 5,8 Volt, mutmaßlich ohne Berücksichtigung des Spannungsverlustes in den Zuleitungen. Bei 10 Amp. pro Quadratdezimeter wird die Spannung, in gleicher Weise berechnet, auf 3,93 Volt angegeben, weshalb also bei derselben Spannung die Stromdichtigkeit dieselbe wird wie in den übrigen Zellen.

Die Stromausbeute wird auf 90—92 % für Chlor und etwa 90 % für Alkali angegeben. Der Gehalt an Hypochlorit in der Salzlösung soll nur 0,02—0,04 % betragen, während die Lauge frei von Hypochlorit ist.

Nach Wildermann sind für eine Zelle von 6000 Amp. 480 kg Quecksilber (80 g pro Ampere) erforderlich. Hierbei ist zu beachten, daß die Spannung bei dieser Stromstärke zu 5,6 Volt angegeben wird; da es indessen zweifelhaft ist, ob Spannungsverluste in den Leitungen einbegriffen sind, dürfte die Spannung vorsichtigerweise auf 6 Volt zu beziffern sein. Dann wird der Kraftbetrag pro Zelle 36 KW. oder 49 PS. und demnach der Quecksilberbedarf etwa 10 kg pro PS. Dies würde weniger werden als für Whitings Zelle, welche etwa 20 kg pro PS. erfordert.

Arbeitet man wiederum mit der gleichen Spannung (4,3 Volt) wie in Whitings Zelle, so gehen vielleicht nur etwa 2000 Amp. durch Wildermanns Zelle, welche dann 8,6 KW. = 11,5 PS. verbraucht. In diesem Falle wird der Quecksilberbedarf 480 : 11,5 = etwa 42 kg pro PS.

Wildermanns Beweisführung, daß der Quecksilberbedarf bei seiner Zelle niedriger ist als bei den anderen, halte ich daher nicht für überzeugend.

Von Bedeutung erscheint dagegen, daß er, dank der Umrührung des Kathodenquecksilbers, 6000 Amp. auf eine Zelle schicken kann, die bedeutend kleiner ist als nach dem System Castner-Kellners oder Whitings — allerdings aber mit bedeutend höherer Spannung (6 Volt anstatt 4,3) bzw. größerem Kraftverbrauch.

Wenn man zur Beurteilung von Wildermanns Zelle nur auf die Patentbeschreibung angewiesen wäre, dann hätte man wohl Grund, sich ein wenig zweifelnd zu verhalten. Teils scheint nämlich nach der Patentbeschreibung (vgl. Fig. 5) der Abstand zwischen Anode und Kathode derartig groß zu sein, daß die Spannung höher werden muß als in anderen Prozessen bei derselben Stromstärke. Es ist daher wohl anzunehmen, daß der wirklich angewendete Elektrolyseur in dieser Beziehung von dem in der Patentbeschreibung veröffentlichten abweicht. Ferner scheint der Rührapparat kompliziert zu sein, und endlich dürfte der Ebonitüberzug eine beträchtliche Verteuerung der schon ohnehin recht kostspieligen Quecksilberapparate bedingen.

Daß ich dennoch auf den Apparat näher eingegangen bin, rührt daher, daß der Erfinder in einem Vortrag über denselben vor dem 8. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New York im Jahre 1912 erwähnte, daß der Apparat in der Zellstoffabrik Waldhof, unweit Mannheim in Deutschland, im Gebrauch ist.

Die Anlage in der Zellstoffabrik Waldhof war im September 1912 16 Monate in Betrieb gewesen, für eine Produktion von 10 000 tons Chlorkalk pro Jahr, und sollte nun (Sept. 1912) auf eine Kapazität von 14 000—15 000 tons Chlorkalk pro Jahr erweitert werden. Die Zellen arbeiten mit 6000 Amp. und einer Spannung von etwa 6 Volt. Jede Zelle erfordert nur 3 m² Fußbodenfläche, ist aber statt dessen recht hoch. Für 15 000 tons Chlorkalk pro Jahr sind 80 Zellen (zu 36 KW. = 2880 KW. = 3900 PS.) erforderlich. Der Elektrolyseursaal für eine solche Anlage hat eine Fußbodenfläche von 15 mal 60 = 900 m².

Die Arbeiterzahl beträgt:

4 Mann pro Schicht für die Wartung der Elektrolyseure (Probeentnahme, Füllung, Entleerung);

1 Mann pro Schicht für die Reinigung des Elektrolyseurraumes;

4 Mann nur in der Tagesschicht für Reinigung der Zellen;

2 Mann zur Beaufsichtigung von Kontakten.

4. Solvays Zelle. Nach Lucion (l. c. S. 132, 156) benutzen Solvay u. Cie., Brüssel, außer den Castner-Kellnerschen Apparaten auch Quecksilberapparate nach eigenen Patenten. Hiernach werden stillstehende Elektrolyseure angewendet, durch die das Quecksilber

mittels eines mit komprimierter Luft betriebenen Montejus getrieben wird. Diese Vorrichtung wird laut der gleichen Quelle (im Jahre 1906) in einer Solvay u. Cie. gehörigen Fabrik in Jemeppe sur Sambre, Belgien, auf 1500 PS. und in einer ebenso großen Fabrik in Lissitschansk, Rußland, Lubimoff, Solvay u. Cie. gehörend, angewendet. Ferner gibt Lucion an, daß Lizenz auf das Verfahren an die Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. erteilt worden ist, welche (1906) in Augsburg eine Fabrik erbauten, und an die Firma Curletti u. Erba, welche (1906) in Brescia, Italien, ein solches Werk errichteten.

5. Rhodins Zelle. Von dem schwedischen Ingenieur J. G. A. Rhodin ist eine Quecksilberzelle konstruiert worden (englisches Patent vom Jahre 1896), die auch in einer Anlage der American Alkali Co. von etwa 1000 PS. bei Sault-Sainte-Marie in Canada in praktischen Gebrauch gekommen ist. Die Fabrikation war um 1900 ein paar Jahre in Betrieb, wurde aber 1902 stillgelegt, angeblich wegen schlechter finanzieller Fundierung.

Die Methode und der Apparat sind beschrieben in der Teknisk Tidskrift, Jahrg. 1901, Abt. für Chemie und Bergwissenschaft, auf welche verwiesen wird. Ich führte seinerzeit (1901) einen umfangreichen Versuch auf einem Modellapparat nach Rhodins System aus, dessen Durchmesser etwa 40 cm oder ein Drittel des in der Praxis angewendeten betrug, und möchte in Anlehnung hieran folgendes bemerken:

Die Zelle besteht aus einem niedrigen eisernen Zylinder, an dessen Boden sich Quecksilber befindet. Die rechteckige Steinzeugglocke bei Castner-Kellners Elektrolyseur war durch eine runde ersetzt, worin durch mehrere Vorsprünge z. B. 6 Stück Elektrolysenkammern gebildet wurden. Die Anoden (von Achesongraphit) waren am Deckel der Steinzeugglocke befestigt. Die Bewegung des Quecksilbers wurde in der Weise zuwege gebracht, daß die Glocke rotierte, wobei die in das Quecksilber eintauchenden Ränder der Elektrolysenkammern das Quecksilber in Bewegung setzten. Umsatzabteilung war der übrige Teil der Quecksilberoberfläche nebst Wasser und den Wänden des eisernen Gefäßes. Da das Steinzeuggefäß außerdem Abfluß von Chlor und Zufluß von Salzlösung durch ein zentrales, vertikales Rohr und Absaugung von verbrauchter Salzlösung vom oberen Rande gestatten sollte und endlich, wie erwähnt, rotieren mußte, wurde die Konstruktion kompliziert und kostspielig. In bezug auf Stromausbeute und Spannung war der Apparat völlig normal. Die Quecksilbermenge dürfte auf 40—45 kg pro PS. zu veranschlagen sein.

Die komplizierte Konstruktion des Steinzeuggefäßes bewirkt, daß dieser Apparat keinen Vorzug vor Castner-Kellners oder Whitings Zelle verdient; auch ist die Quecksilbermenge ziemlich groß.

Einige allgemeine Bemerkungen über die Quecksilberverfahren.

Bevor ich die Quecksilberverfahren verlasse, möchte ich einige Schwierigkeiten erwähnen, die diesen anhaften und die, wenn sie nunmehr auch als überwunden angesehen werden dürfen, doch bei dem Betrieb im Auge behalten werden müssen.

Die Quecksilberverluste sind ganz unbedeutend und hauptsächlich mechanischer Art, Verschüttung u. dgl. Ein chemischer Angriff findet außerdem noch statt durch das Chlor, das in der Kochsalzlösung gelöst ist, hauptsächlich wenn der Strom unterbrochen wird; dieser Angriff ist aber sehr unbedeutend (vgl. Whitings Zelle: 2 % der Quecksilbermenge wird pro Jahr aufgelöst). Die Annahme, daß insgesamt 6 % des Quecksilbervorrats pro Jahr verbraucht werden (Angabe von Whiting), scheint daher zuverlässig.

Durch die kleine chemische Einwirkung auf das Quecksilber und, bei unreiner Salzlösung, das Vorhandensein von Schlamm in den Elektrolyseuren kann aber doch eine Emulsion von Quecksilber (bestehend aus Quecksilberkügelchen, überzogen mit z. B. Quecksilberchlorür) entstehen, welche zu Kurzschluß mit der Anode Anlaß zu geben vermag. Das gleiche kann eintreten, wenn die Umrührung des Quecksilbers nicht ausreichend ist, so daß sich an der Oberfläche festes Amalgam ausscheidet. Schon bei 2 % Natrium ist das Amalgam fest und bei 1 % Natrium halbflüssig. Hieraus erhellt das Erfordernis, reines Kochsalz zu benutzen und für eine wirksame Umrührung des Quecksilbers zu sorgen.

Früher sind auch Explosionen vorgekommen, darauf beruhend, daß an der Kathode im Elektrolyseurraum etwas Wasserstoff entsteht; 3 % Wasserstoff enthaltendes Chlorgas kann explodieren. Die Explosion kann durch Licht hervorgerufen werden, das jedoch nicht in die Zelle hineinkommen soll, durch Funken, verursacht durch Kurzschlüsse, und möglicherweise, bei besonders hoher Temperatur, durch die Kohleanoden, welche als Kontaktsubstanz wirken. Indessen ist man jetzt, praktisch gesprochen, frei von dieser Gefahr, die, wie man sieht, durch zweckmäßig geordneten Betrieb zu vermeiden sein muß.

b) Elektrolyseur mit Kathode aus geschmolzenem Blei.

Nach dem von den Gebrüdern Acker ausgearbeiteten Prozeß wird geschmolzenes Kochsalz bei Anwendung von geschmolzenem Blei als Kathode[1]) elektrolysiert; das gewonnene Natriumblei mit etwa 4 % Natrium wird mit überhitztem Wasserdampf umgesetzt, wobei direkt geschmolzenes Natriumhydrat, das bei der Abkühlung erstarrt, gewonnen wird.

Der Vorteil der Methode sollte sein, daß auf solche Art die Eindampfungskosten für Natronlauge erspart werden; anderseits arbeitet der Prozeß mit außergewöhnlich hoher Spannung (6—7 Volt) bzw. Stromdichte, was notwendig ist, um die Wärme zum Schmelzen des Salzes zu erzeugen.

Für die Sodazellulosefabriken, die nur Lauge brauchen, bietet es offenbar keinen Vorteil, diesen Prozeß mit seiner hohen Spannung bzw. Kraftverbrauch anzuwenden. Es kommt noch hinzu, daß die nach der Methode seinerzeit (ungefähr in den Jahren 1902—1910) arbeitende Fabrik (mit 3000 PS.) in Niagara Falls, N. Y., nunmehr stillgelegt ist, angeblich auch wegen der Schwierigkeiten, ein passendes Ofenmaterial für das geschmolzene Salz zu finden. Eine Veranlassung, diese Methode anzuwenden, scheint daher nicht vorzuliegen, selbst wenn sie sich an anderen Orten vorteilhafter gestalten sollte, als sie es in Niagara Falls bei den dort im allgemeinen herrschenden hohen Kraftpreisen tat (es heißt, daß Ackers Fabrik 63 Kronen pro PS. und Jahr bezahlte).

B. Die Diaphragmaverfahren.

Die zweite Hauptgruppe von Methoden für elektrolytische Produktion von Alkali und Chlor beruht auf der Anwendung einer Scheidewand, eines Diaphragmas, das zwischen Anode und Kathode eingesetzt wird, wodurch also die Zelle in einen Anodenraum und einen Kathodenraum eingeteilt wird.

Ein derartiges Diaphragma muß mit einer großen Anzahl Poren versehen sein, die so klein sein müssen, daß das Durchsickern von Flüssigkeit in der einen oder der anderen Richtung infolge von hydrostatischen Druckunterschieden unbedeutend wird; solche Poren sind aber noch sehr groß im Vergleich zur Größe der Ionen, und der Strom passiert daher praktisch gesprochen ebenso leicht durch eine Anzahl

[1]) Siehe z. B. Elektrochemical Industry, 1902, S. 54.

solcher Poren wie durch eine einzige Öffnung mit einem Flächeninhalt gleich dem gesamten Flächeninhalt der Poren. Letzterer muß natürlich, gerade um dem Strom kleinen Widerstand zu bieten, möglichst groß sein, während aus dem Angeführten hervorgeht, daß die Struktur der Diaphragmen derartig sein muß, daß sie so viele und so kleine Poren haben müssen wie möglich. Die mechanische Widerstandsfähigkeit der Diaphragmen muß ausreichend sein, um dem Flüssigkeitsdruck zu widerstehen, welchem sie ausgesetzt sein können.

Eine ebenso wichtige Frage, wie die eben berührten, ist die chemische Dauerhaftigkeit des Diaphragmas gegenüber den Wirkungen, welche darauf ausgeübt werden. Bei der Kochsalzelektrolyse ist das Diaphragma einerseits dem Angriff einer alkalischen Lösung (Natronlauge) ausgesetzt, anderseits der Einwirkung einer etwas chlorhaltigen Kochsalzlösung von nahezu neutraler Reaktion (sie kann schwach alkalisch sein, weil etwas Alkali aus dem Kathodenraum hineindiffundiert, und soll zuweilen, nämlich wenn keine merkbaren Mengen Alkali hineingekommen sind, etwas saure Reaktion zeigen können, weil Chlor mit Wasser sich in gewissem Grade zu Salzsäure umsetzt).

Die einzigen Materialien, die seither, soweit mit Sicherheit bekannt, zu Diaphragmen für Kochsalzelektrolyse in Frage gekommen sind, sind Zement und Asbest, Letzteres Material ist an und für sich nicht hinreichend steif, um als freistehendes Diaphragma angewendet werden zu können, weshalb Asbestdiaphragmen in geeigneter Weise gestützt werden müssen, wie wir nachstehend sehen werden.

a) Die Zementdiaphragmaverfahren.

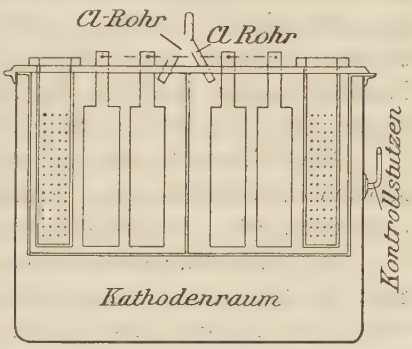
Zu dieser Gruppe gehört, soviel man weiß, nur ein Verfahren, das zugleich das älteste, in praktischen Gebrauch eingeführte Diaphragmaverfahren ist. Es wird seit dem Jahre 1894 von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. angewendet und war vorher im Verlauf von 8 Jahren durch Experimentalarbeiten, hauptsächlich geleitet von Dr. Stroof, ausgearbeitet worden. Neuerdings hat Dr. B. Scheid eine Beschreibung dieses Verfahrens[1]) gegeben.

Die Elektrolyseure (vgl. Fig. 6) bestehen aus rechteckigen Kästen von etwa 2,5 mm dickem, genietetem Eisenblech mit passenden Ver-

[1]) Billiter, „Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung etc.“, Teil II, Nr. 43 der Monographien über angewandte Elektrochemie, S. 11 ff.

stärkungen von Winkeleisen, bzw. eisernen Bändern. Ein Elektrolyseur ist ungefähr 4,8 m lang und 3,8 m breit. Chlorkaliumlösung (oder Kochsalzlösung) wird durch einen Trichter von Steinzeug eingefüllt und die Lauge durch einen im Boden angebrachten eisernen Hahn in eine gußeiserne Rinne abgezapft.

Fig 6.

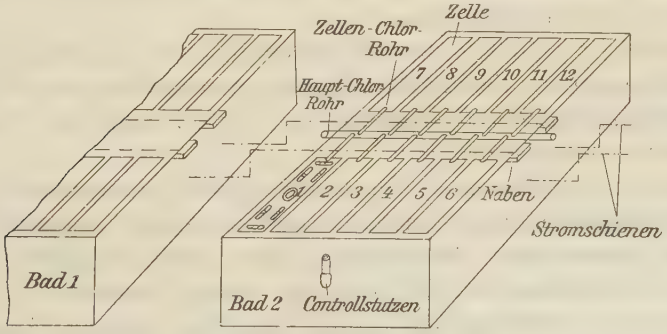


Das Bad wird in der Weise erwärmt, daß Abdampf aus der Dampfmaschine, die den Gleichstromgenerator treibt, in ein durch das Bad gehendes Rohr eingelassen wird. Ferner ist ein Sammelrohr für das Wasserstoffgas vorhanden, das in Griesheim aufgesammelt, komprimiert und verkauft wird.

In jeden eisernen Kasten von den oben angegebenen Dimensionen sind 12 Stück Anodenzellen von ungefähr folgenden Maßen eingesetzt: Länge 1,1 m; Breite 0,75 m; Höhe 1 m. Sie werden sechsmal in der Breite und zweimal in der Länge placiert — vgl. Fig. 7.

Die Anodenzellen werden in der Weise verfertigt, daß ein eisernes

Fig. 7.



Gestell, das die Kanten in der Zelle bildet, mit Zement überzogen wird, worauf in die Öffnungen Diaphragmaplatten, gleichfalls von Zement, eingesetzt werden. Bei der Herstellung der letzteren wird jedoch der Zement nicht mit reinem Wasser angerührt, weil dann die Platten zu dicht werden, sondern mit Kochsalzlösung, versetzt mit Salzsäure. Wenn die Bindung eingetreten ist, haben sich im Innern der Platte

Kochsalzkristalle abgesetzt, die später mit Wasser herausgelöst werden, so daß man eine mehr poröse Platte erhält. In gleicher Weise wirkt natürlich die Salzsäure, da diese ja die Zementmasse angreift.

In jede Anodenzelle sind 6 Stück Kohleanoden eingefügt in der Weise, wie in Zelle 1 in Bad 2 Fig. 7 gezeigt ist, d. h. so, daß sie hauptsächlich an den Außenseiten als Anoden wirken. In der Mitte (vgl. den gleichen Teil von Fig. 7) befindet sich ein weiter, nach unten perforierter Zylinder von Steinzeug, der mit festem Chlorkalium (bzw. Kochsalz) gefüllt wird, um die Lösung gesättigt zu erhalten. Früher waren diese Zylinder in anderer Weise placiert (vgl. Fig. 6).

Die Zelldeckel bestehen aus Zement und werden mit Kitt, bestehend aus Steinkohlenteer, Asphalt und Schamotte, gedichtet. Durch die Deckel gehen Steinzeugröhren für den Abfluß des Chlorgases.

Die Kathoden bestehen teils aus den Wänden des eisernen Kastens, teils aus Eisenplatten, die zwischen den Anodenzellen eingesetzt werden. Der Abstand zwischen den Eisenplatten und den Kohleanoden beträgt etwa 10 cm.

Die Anoden können von Retortenkohle oder, vorteilhafter, von Achesons Graphit sein. In neuerer Zeit soll indessen „Griesheim Elektron" Anoden von geschmolzenem Magnetit anwenden, ein nahezu unverwüstliches Material, dessen Leitungsvermögen indessen dem Graphit nachsteht, so daß die Spannung höher wird.

Die Salzlösung ist wie gewöhnlich gesättigt, d. h. etwa 5fach normale Kochsalzlösung.

Die Spannung wird bei Anwendung von Kohleanoden auf 3,9 Volt angegeben, einschließlich Spannungsverluste in den Zuleitern. Die Stromdichtigkeit ist angeblich nur etwa 2 Amp. pro Quadratdezimeter an der Anode.

Stromausbeute. In bezug auf die Stromausbeute zeigen die Diaphragmaverfahren, sofern sie nicht rationeller ausgeführt sind als nach vorstehender Beschreibung, einen Nachteil gegenüber dem Quecksilberverfahren, der im folgenden seinen Grund hat. Das im Kathodenraum gebildete Alkali wird, abgesehen von der Möglichkeit gewöhnlicher Diffusion, die nicht sehr bedeutend ist, in dem Maße, als es seiner Konzentration entspricht, an der Stromleitung teilnehmen und demnach zum Teil wieder verloren gehen. Demzufolge ist die Stromausbeute, die gleich zu Anfang nahezu 100 % beträgt, in ununterbrochenem Sinken begriffen. Es ist daher unökonomisch, zu arbeiten, bis das Kochsalz in der Kathodenlösung ganz in Natriumhydrat verwandelt ist, sondern man muß aufhören, wenn ein Bruchteil umgesetzt

ist, und die aus dem Kathodenraum abfließende Natronlauge ist daher stark salzhaltig — im Gegensatz zum Quecksilberverfahren, bei welchem direkt eine, praktisch gesprochen, salzfreie Lauge gewonnen wird. Für dieses Verfahren wird angegeben, daß, wenn eine Lauge mit 6,5 % Kaliumhydrat, demnach 1,2fach normale Lauge, abgezapft wird, die gleichzeitig 20—25 % Chlorkalium enthält, die Stromausbeute, auf fertige Produkte berechnet, etwa 81 % für Alkali und etwa 75 % für Chlor beträgt.

Dies ist indes nicht der einzige Übelstand. Wenn die Hydroxylionen in den Anodenraum zurückwandern, tritt hier teils Sauerstoffentwicklung, teils Bildung von Hypochlorit und Chlorat ein, wodurch der Angriff auf die Kohleanoden gesteigert wird. Die Griesheimer Fabrik soll beträchtliche Mengen Chlorat aufsammeln, besonders seitdem Magnetitelektroden eingeführt sind, wo noch mehr davon gewonnen wird; dies dürfte von der Überspannung für Sauerstoff an diesen Anoden herrühren. Das Aufsammeln dieses Nebenproduktes kann aber nicht als ein Vorteil dieser Methode angesehen werden, sondern ist nur ein Verfahren, um die Ungelegenheiten zu mildern. Von anderer Seite wird angegeben, daß der Gehalt an Hypochlorit und Chlorat nach einer gewissen Zeit konstant bleiben soll, weil diese Salze ihrerseits an der Kathode reduziert werden. Selbst wenn dies zutrifft, kann dieser Gehalt bei verschiedener Arbeitsweise verschieden sein und demnach, wenigstens wenn man Chlorkaliumlösung elektrolysiert, Chlorat ausgeschieden werden, da Kaliumchlorat relativ schwer löslich ist.

Wir werden jedoch im folgenden sehen, daß ein Diaphragma in rationellerer Weise angeordnet werden kann als in diesem Fall, so daß die Stromausbeute eben so groß wird wie bei dem Quecksilberverfahren und keine nennenswerten Mengen Hypochlorit und Chlorat entstehen, während außerdem der Salzgehalt in der abfließenden Lauge erheblich niedriger zu bringen ist als nach obigem Verfahren.

Der Hauptunterschied zwischen den Diaphragmaverfahren und den Quecksilberverfahren wird daher, wenn wir schon jetzt auch die rationelleren Diaphragmaanordnungen berücksichtigen, nur der, daß bei den Diaphragmaverfahren stets eine ziemlich stark salzhaltige Lauge gewonnen wird.

Dies ist von geringer Bedeutung, wenn die Lauge zu festem Natriumhydrat eingedampft werden soll, da schon beim Eindampfen auf etwa 40 % Baumé das meiste Salz auskristallisiert und aufgesammelt werden kann.

Für direkte Anwendung der Lauge in der Zelluloseindustrie wiederum hat dies zur Folge, daß eine Eindampfung der Lauge (auf etwa 40 % Baumé) nötig wird für die Gewinnung des Salzes, bzw. um eine Anreicherung desselben in der Kochlauge zu verhindern. Da aber in einer Sodazellulosefabrik hinreichend Wärme für die Eindampfung zu Gebote steht, reduziert sich die Ungelegenheit auf Arbeitskosten für die Eindampfung und die Beschaffung eines Eindampfungsapparats. Diesem gegenüber steht für das Quecksilberverfahren die Kapitalauslage für Quecksilber.

Laut Angaben von Scheid u. a. arbeitete die Fabrik in Griesheim im Jahre 1896 mit etwa 2100 PS., und im Jahre 1893 wurde von derselben Firma eine Fabrik in Bitterfeld gegründet, die später auf etwa 4200 PS. erweitert wurde, beide mit Braunkohle als Kraftquelle. Ferner wird angegeben, daß dieselbe Firma zusammen mit den Konsolidierten Alkaliwerken in Westeregeln eine Fabrik in Westeregeln und für die Badische Anilin- und Sodafabrik-Aktiengesellschaft eine Fabrik in Ludwigshafen und zusammen mit der Société industrielle des produits chimiques in Paris eine Fabrik in La motte-Breuil, Dep. Oise, Frankreich (2000 PS.) und endlich eine Fabrik in Flix am Ebro in Spanien und eine bei Slaviansk in Rußland erbaut hat. Insgesamt werden nach Scheid 33 000 PS. für dieses Verfahren verwendet.

b) Die Asbestdiaphragmaverfahren.

α) Vertikales Diaphragma.

1. Mac Donalds Zelle. Diese Zelle, konstruiert von Frank Mac Donald, Roaring Spring, Pa., ist recht vollständig in der Literatur[1]) beschrieben, und bei meinem Besuch in der erwähnten Anlage konnte ich mich davon überzeugen, daß die Beschreibung in der Hauptsache richtig ist. Nachstehend werden noch eine Reihe ergänzender Auskünfte gegeben.

Der Elektrolyseur (Fig. 8a, 8b) besteht aus einem langgestreckten eisernen Kasten (L), in den eine Anodenzelle gebracht ist. Der eiserne Kasten, der mit einem eisernen Deckel, versehen mit Öffnungen für

[1]) Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 21 (1905), oder Metallurgical and Chemical Engineering 8, 575 (1910).

die Wegleitung des Wasserstoffgases, bedeckt ist, hat eine Länge von 152 cm (5 Fuß), eine Breite von 30 cm (12 Zoll) und eine Höhe von 38 cm (15 Zoll) für eine Stromstärke von 400 Amp. Er ruht auf Porzellanfüßen zwecks Isolierung. Boden und Breitseiten der Anodenzelle werden in einem Stück aus Zement (*c*) gegossen, und die Seiten bestehen aus Asbestdiaphragmen (*a*), an den Außenseiten gegen perforierte Eisenbleche gestützt, die mit dem eisernen Kasten elektrisch verbunden sind und als Kathoden dienen.

Die Salzlösung wird in den Anodenraum durch den Trichter *t* eingeführt und kann durch das Diaphragma nach den Außenabteilungen

Fig. 8 a.

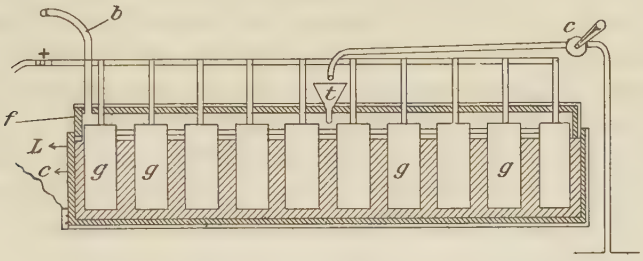
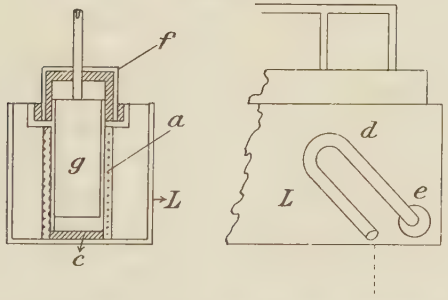


Fig. 8 b.



hinaussickern, von wo die Lauge durch den verstellbaren Glasheber *d* abgezapft wird. In die Anodenzelle wird mehr Salzlösung eingeführt, als durch das Diaphragma passieren kann; der Überschuß fließt durch ein Abzugsrohr ab.

Man läßt demnach die Anodenlösung etwas höher stehen als die Kathodenlösung, wodurch das Asbestdiaphragma ein wenig gegen die Eisenplatte gepreßt und auf diese Weise gestützt wird. Dies ist, wie wir im folgenden sehen werden, allgemein die übliche Methode zur Stützung der mechanisch schwachen Asbestdiaphragmen. Indessen wird in der Regel nicht Asbest allein angewendet, sondern Mac Donald z. B. be-

streicht die von ihm angewendete, ganz dünne Asbestpappe mit Zement. Die Dauerhaftigkeit der Diaphragmen soll angeblich 8—9 Monate betragen können, worauf sie zu sehr durch den Schlamm verstopft sind und ausgewechselt werden müssen. Man sollte aber nicht mit einer längeren Dauerhaftigkeit als von 6 Monaten rechnen.

Der Deckel *f*, auf der Anodenzelle, mit Zufluß für Salzlösung, Abfluß für Chlor und Öffnungen für die Anoden, besteht aus Eichenholz, imprägniert mit Steinkohlenteer, gedichtet mit Zement und Teer. Wenn die Diaphragmen anfangen von Schlamm verstopft zu werden, ist die Druckdifferenz zu steigern, damit die Lösung eine gewünschte Zirkulationsgeschwindigkeit behält.

Die Anoden (*g*) bestehen aus einer Reihe Blöcke von Achesongraphit von 34 cm ($13^1/_2$ Zoll) Höhe. Der Querschnitt ist quadratisch mit 10 cm (4 Zoll) Seite. Die Zuleiter bestehen aus am Gipfelende eingeschraubten Graphitstangen, die an der positiven Stromschiene festgeklemmt sind. Die Anoden werden am unteren Ende am stärksten angegriffen, was natürlich ist. Nach 8—10 Monaten werden sie herumgedreht und können dann noch weitere 3—4 Monate benutzt werden, im ganzen also 11—14 Monate. Man kann also gut mit einjähriger Dauerhaftigkeit rechnen.

In dieser Zelle steht, wie erwähnt, die Anodenlösung höher als die Kathodenlösung, und die Lösung sickert daher durch das Diaphragma. Diese Vorrichtung zielt nicht nur auf den vorerwähnten Zweck ab, die Asbestpappe gelinde gegen die Eisenkathode zu pressen, sondern ist außerdem in doppelter Hinsicht wichtig. In der Schicht der Lösung, welche die Kathode zunächst umgibt, dürfen wir nämlich annehmen, daß der Umsatz vollständig ist, d. h. daß diese Schicht aus 5fach normaler Lauge, frei von Salz, besteht. Wenn nun diese Schicht kontinuierlich mit angemessener Geschwindigkeit durch das Diaphragma und die perforierte Kathode gedrückt wird, ist die abrinnende Lauge weniger salzhaltig und die Stromausbeute gesteigert, weil das entstandene Natriumhydrat kontinuierlich aus dem Gebiet der Wirksamkeit des Stromes weggeführt wird. Solche Diaphragmen können wir zweckmäßig Filterdiaphragmen nennen, und in Mac Donalds Zelle haben wir das erste Beispiel eines solchen. Hulins „Filterelektroden“ (vgl. z. B. das deutsche Patent 81 893 vom Jahre 1893), die aus porösen Kohlenplatten bestanden, welche gleichzeitig als Diaphragmen dienen sollten, scheinen der erste Entwurf zur Anwendung dieses Prinzips zu sein; sie sind jedoch, soviel man weiß, nicht in praktischen Gebrauch gekommen. Im folgen-

den werden wir Zellen kennen lernen, wo das Prinzip strenger durchgeführt und der Erfolg daher durchschlagender ist.

Das Elektrolyt besteht wie gewöhnlich aus gesättigter Salzlösung.

Die Spannung beträgt, wenn man mit neuen Anoden und neuen Diaphragmen anfängt, nur 3 Volt; die Stromdichtigkeit an den Anoden ist etwa 6 Amp. pro Quadratdezimeter. Die Spannung steigt nach und nach, was darauf beruht, daß die Anoden angegriffen und die Diaphragmen allmählich durch Schlamm verstopft werden. Sie darf bis 4 Volt steigen, bevor Anoden und Diaphragmen gegen neue ausgetauscht werden müssen. Die mittlere Spannung wird demnach 3,5 Volt.

Die Stromausbeute beträgt 82 %, sowohl in bezug auf Alkali als Chlor. Hierbei ist zu beachten, daß die Ziffern in diesem Fall sich auf die gewonnenen Quantitäten der Endprodukte, konzentrierte Lauge und Chlorkalklösung, beziehen. Verluste einerseits bei der Eindampfung der Lauge und der Ausscheidung des Salzes aus der konzentrierten Lauge und anderseits bei der Absorption des Chlors in Kalkmilch sind also einberechnet. Würde man, wie es wohl in der Regel geschieht, die Stromausbeute nach den Quantitäten der aus den Elektrolyseuren abgehenden Lauge und des entweichenden Chlorgases angeben, so würde sie etwas höher. Hieraus erhellt, daß die Ausbeute bei Mac Donalds Prozeß größer ist als der Wert, welcher für den Griesheimer Prozeß angegeben wird.

In bezug auf die Bildung von Hypochlorit und Chlorat hat Mac Donalds Prozeß früher Anlaß zu Bedenken gegeben, wenn er sich auch vermutlich stets mit Rücksicht auf die Vermeidung dieser Produkte günstiger gestaltet hat als der Griesheimer Prozeß. Dadurch, daß man mehr Salzlösung zirkulieren läßt, als durch die Diaphragmen zu gehen imstande ist, dürfte eine bedeutende Verbesserung erreicht sein, wenn auch Mac Donalds Verfahren in dieser Beziehung nach wie vor den Methoden mit radikalerer Anwendung des Filterprinzips etwas nachsteht, die im folgenden beschrieben werden.

Produkte. Über das Chlorgas ist nichts Besonderes zu bemerken.

Die von den Apparaten abrieselnde Lauge soll angeblich 12 Gewichtsprozente Natriumhydrat (NaOH) und ebenfalls etwa 12 Gewichtsprozente Kochsalz (NaCl) enthalten. Aus diesen Angaben wird das spez. Gewicht auf etwa 1,22 berechnet, entsprechend etwa 3,9fach normaler Lauge. Daraus folgt, daß das Verhältnis zwischen Salz und Natriumhydrat in der abgehenden Lauge sich weit günstiger gestaltet

als bei dem Griesheimer Verfahren. Die Mengen verhalten sich nämlich wie 1 : 1, während bei der Griesheimer Methode unter Benutzung von Kochsalz das Verhältnis auf ungefähr 3 : 1 eingeschätzt werden kann. Dies ist, wie bereits hervorgehoben, das zweite günstige Resultat des Filterdiaphragmaprinzips.

Ich habe, wie oben erwähnt, Gelegenheit gehabt, Mac Donalds Methode in Roaring Spring, Pa., in Betrieb zu sehen, wo sie in einer der Firma D. M. Bare u. Co., Roaring Spring, Pa., gehörenden Sodazellulosefabrik angewendet wird.

Die Anzahl Zellen von oben beschriebener Größe (400 Amp.), die darin aufgestellt sind, beträgt 150 St. Sie sind auf 2 Serien, mit je 75 Zellen in jeder, verteilt. Der Gleichstromgenerator ist für 800 Amp. mal 150 Volt gebaut. Da die mittlere Spannung pro Zelle 3,5 Volt ist, wird demnach der Kraftverbrauch pro Zelle 1,4 KW. oder 1,9 PS.

Der Kraftverbrauch für die Elektrolyse beträgt demnach 150 mal 1,4 gleich 210 KW. oder 285 PS. Für den Betrieb von Eindampfungsapparaten, Pumpen usw. kommen noch etwa 40 PS. hinzu, so daß der totale Kraftverbrauch 325 PS. wird. Die Produktion ist 1560 kg Chlor und 1755 kg Natriumhydrat pro 24 Stunden, die gesamten Angaben auf fertiges Produkt (Chlorkalklösung und Lauge) berechnet.

Die Salzlösung wird in einem Eindampfungsapparat von Mac Donalds Konstruktion (Vakuum; einfacher Effekt) auf 41° Baumé eingedampft, wobei das allermeiste Kochsalz auskristallisiert. Der Eindampfungsapparat muß daher zum Aufsammeln des Salzes eingerichtet sein. Das ausgeschiedene Salz wird auf einem Filter gewaschen und geht dann wieder in die Fabrikation über. Die starke Lauge wird in einem Behälter gesammelt und, bevor sie zum Kochen des Holzes verwendet wird, verdünnt.

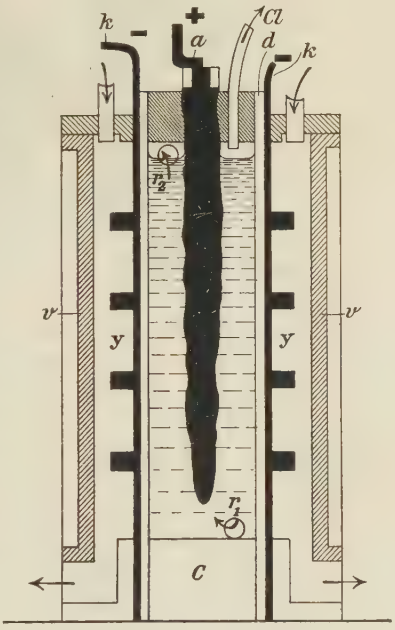
Das Chlorgas muß 4 Stück in Serie angeordnete Absorptionstürme durchlaufen, in denen es auf herabrieselnde Kalkmilch trifft, wodurch eine Chlorkalklösung entsteht. Zug wird durch Einblasen von Dampf am Gipfel des vierten Turmes hervorgerufen. Für die Zelluloseproduktion werden eine ganze Reihe verschiedener Holzarten angewendet, wie Ahorn (maple), Buche (beech), Kastanie (chestnut), Föhre (pine) und Tanne (hemlock; Abies canadensis). Pro 24 Stunden werden 55 000—60 000 lbs Zellulose oder 25—27 metrische tons produziert. Der Bedarf an Bleichmittel, als 34%iger Chlorkalk berechnet, wurde auf 15 % des Gewichts der Zellulose beziffert.

Die Fabrikation wird hier so betrieben, daß die produzierte Menge Zellulose der Menge gewonnenen Bleichmittels entspricht. Demzufolge

entsteht ein Mangel an kaustischem Natron im Betrage von etwa 30 %; er wird gedeckt durch Ankauf von Soda, welche kaustiziert wird.

Mac Donalds Prozeß ist in Roaring Spring 8 Jahre hindurch in Betrieb gewesen Für metallurgische Zwecke (Goldextraktion durch Chlor) wurde er von der United States Reduction and Refining Co., Colorado Springs, Col., benutzt. Nach den Auskünften, die ich von dort erhielt, ist er jetzt durch Cyanidextraktion ersetzt. Eine Anlage nach der Methode findet sich auch bei Mount Morgan, Queensland, Australien. Auch dort wird nur das Chlor, in Form von Chlorwasser, gesammelt, das mutmaßlich zur Goldextraktion dient.

Fig. 9.



2. Hargreaves und Birds Zelle. Diese Zelle ist älter als die von Mac Donald (Hargraeves und Birds ältestes Patent ist das englische Patent 18 039 vom Jahre 1892), dürfte aber mit Rücksicht auf die Anordnung des Diaphragmas als rationeller anzusehen sein. Sie ist bereits im Jahre 1902 [1]) in der Literatur beschrieben worden, und die in der Praxis angewendeten Apparate stimmen bis auf ziemlich unwesentliche Details mit dieser Beschreibung und der später von Kershaw gebrachten[2]) überein. Die Konstruktion ist aus der schematischen Fig. 9 und Fig. 10 ersichtlich.

Die Anoden (*a*) bestehen aus Kohle. Da der Elektrolyseur ausgearbeitet wurde, bevor noch Achesongraphit allgemeiner in Gebrauch gekommen war, wird für die Anoden sog. Retortenkohle angewendet, die sich in den Leuchtgasretorten bildet Diese Retortenkohle, die durch Zersetzung von bei der Destillation der Steinkohle sich bildenden Kohlenwasserstoffen entsteht, setzt sich bekanntlich als etwa 2,5 cm dicke Schicht am Dach der Retorte an und nimmt

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 8, S. 213 (1902).

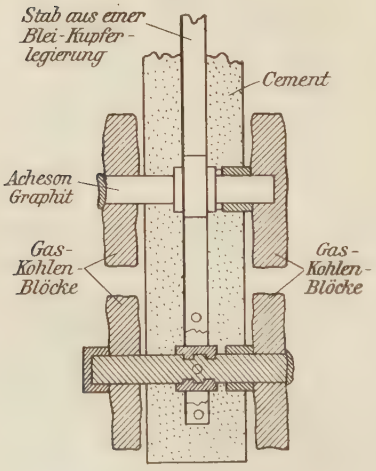
[2]) Kershaw, Die elektrochem. u. elektrometall. Industrie Großbritanniens, Monogr. über angew. Elektrochemie Bd. 28 (1907).

die Form der Retorte an, d. h. bildet eine bis 1,5 m lange und etwa 25 cm breite Platte, die in der Breitenrichtung nach der Form der Retorte etwas gebuchtet ist. Sie wird nur einer gelinden Bearbeitung

Fig. 10.

(Abrundung der Kanten) unterzogen. Die Anzahl der Anoden ist bei der in Fig. 9 wiedergegebenen älteren Konstruktion 5 in jeder Zelle. Der Zuleiter besteht aus einem Kupferstab, festgegossen mit Blei. Die Zuleiter sind durch einen Zementanstrich und der eigentliche Kontakt ist durch Zement und Öl geschützt. Kershaw hat eine neuere Anordnung der Anoden beschrieben, die in Fig. 11 wiedergegeben ist.

Fig. 11.



Wie aus der Figur ersichtlich, sind die Retortenkohlen auf Hochkante gestellt, mit horizontaler Längsrichtung und befestigt an horizontalen Stäben von Achesongraphit, welche ihrerseits an einem vertikalen Zuleiter, bestehend aus einem dicken Stab aus einer Blei-Kupferlegierung, befestigt sind. Dieser Zuleiter ist nebst den Graphitstäben zum Schutz gegen das Chlor in einen Zementpfeiler eingebettet.

Eine der Veranlassungen, weshalb diese Anordnung eingeführt ist,

dürfte die Notwendigkeit sein, den Spannungsfall in den nicht besonders gut leitenden Retortenkohlen zu verringern; dieser Spannungsfall wird nämlich recht bedeutend, wenn die Kohlen mit vertikaler Längsrichtung aufgehängt werden.

Retortenkohle dürfte einen 6—8mal so niedrigen Preis pro Kilogramm bedingen wie Achesongraphit, der 1—1,20 Kronen pro Kilogramm kostet, aber in allen übrigen Fällen, die mir bekannt sind, wird jetzt Achesongraphit als Anodenmaterial vorgezogen; auf die Vorzüge desselben werden wir weiter unten zurückkommen (unter „Einige allgemeine Bemerkungen usw.").

Die Stromdichte an den Anoden wird mit Hilfe der nachstehend angegebenen Abmessungen des Elektrolyseurs berechnet, und zwar da die Anoden die Querschnittfläche der Zelle nahezu ausfüllen, auf etwa 3,25 Amp. pro Quadratdezimeter bei einer Stromstärke von 3000 Amp.; sie ist demnach recht niedrig.

Salzlösung strömt unten ein und rinnt oben ab durch die Röhren r_1 und r_2. Chlor entweicht durch das Rohr C_1.

Ein Filterdiaphragma (*d*) wird angewendet. Das Diaphragma selbst besteht laut älterer Angabe (1902) aus 3 mm dicker Asbestpappe, imprägniert, möglicherweise mit Zement. An der Außenseite wird dasselbe durch ein mit Kupferstangen verstärktes Drahtnetz aus 2 mm Kupferdraht, das als Kathode (*k*) dient, gestützt Durch Walzen werden die Knoten im Drahtnetz plattgedrückt. Das Drahtnetz und die Diaphragmen sind an einem oben offenen Zementrahmen (*c*) befestigt. Heutzutage wird Eisen anstatt Kupfer angewendet.

Die Lauge sickert durch das Diaphragma heraus; im äußeren Raum (*y*) befindet sich indessen hier keine Lösung, sondern er ist leer, bis auf ein kleines Quantum Lösung, das sich am Boden befinden kann. Die Außenwände des äußeren Raumes bestehen aus Gußeisen (*v*).

Hier ist demnach das Filterprinzip strenger durchgeführt. Da sich außen davor keine Salzlösung befindet, wird der Druck auf das Diaphragma größer, so daß es kräftig gegen die Kathode gepreßt wird, und zwar um so mehr, da die innere Höhe der Zelle bei größeren Apparaten etwa 1,5 m beträgt. Die innere Länge derselben ist etwa 3 m und die innere Breite etwa 35 cm. Die Breite zwischen den Außenwänden der äußeren Kammern ist 75 cm. Der Elektrolyseur hat also hier die Form eines hohen und schmalen Troges. Die Dimensionen dieser Zelle dürften wesentlich durch die Form der Retortenkohlen bedingt sein. Die Bearbeitung der Retortenkohlen ist nämlich schwierig,

weil sie sehr hart sind, und deshalb ist es wünschenswert, dieselben in möglichst unveränderter Gestalt anwenden zu können.

In die Außenräume, die nur etwa 25 mm weit und demnach viel schmäler als nach der schematischen Fig. 9 sind, wird Wasserdampf und Kohlensäure eingeblasen, wodurch die Lauge von der Kathode hinuntergespült und gleichzeitig Soda gebildet wird. Die letztere Maßnahme erscheint sonderbar, da die Soda einen niedrigeren Wert hat als Natriumhydrat. Falls das Einblasen von Kohlensäure, welche die Stromausbeute etwas aufbessern dürfte, tatsächlich noch immer in Fabriken angewendet wird, die für Verkauf arbeiten, würde dies nur dadurch zu erklären sein, daß die durch die Eindampfung der Lösung zur Kristallisation gebrachte Soda (Kristallsoda) einen höheren Wert pro Äquivalent besitzt als kalzinierte Soda. In Verbindung mit der Zelluloseproduktion wird Kohlensäureeinblasen nach wie vor angewendet und bedingt, wie nachstehend besprochen wird, hier keine nennenswerte Ungelegenheit.

Die Dauerhaftigkeit der Diaphragmen wurde im Jahre 1902 auf etwa 70 Tage angegeben, was für ein so kostbares Material, wie es 3 mm dicke Asbestpappe ist, eine kurze Zeit darstellt. Diese Angabe gilt jedoch für die Anwendung von direkt aus der Erde aufgepumpter, nicht gereinigter Salzlösung. Später hat man gelernt, so zu verfahren, daß die Diaphragmen bedeutend länger vorhalten.

Der Elektrolyt ist gesättigte Salzlösung und seine Temperatur wird auf + 85° angegeben.

Die Spannung soll etwa 4,5 Volt pro Zelle betragen, Zuleitungsverluste einberechnet.

Die Stromausbeute wird auf 91—92 % (Kershaw) angegeben, und $^2/_3$ des Salzes werden nutzbar gemacht.

Produkte. Über das Chlorgas ist nichts Besonderes zu bemerken, als daß es angeblich 39%igen Chlorkalk geben kann, ungeachtet, daß Kohleanoden angewendet werden. Dies dürfte so zu deuten sein, daß sich bei Anwendung eines rationellen Filterdiaphragmas wenig Sauerstoff resp. Kohlensäure an der Anode bildet. Die ausrinnende Lauge enthält 150 g wasserfreie Soda (Na_2CO_3) pro Liter.

Seit 1902 wird das Verfahren von der General Electrolytic Company, Middlewich, Cheshire, England, benutzt. Die Anlage bestand 1907 aus etwa 250 Zellen, geordnet in Serien zu 14 Zellen. Die Spannung betrug 60 Volt pro Serie oder etwa 4,5 Volt pro Zelle, da eine Zelle gewöhnlich ausgeschaltet ist. Die Stromstärke war im Jahre 1902 2100 Amp. pro Zelle. Die Kraft wird aus Brenn-

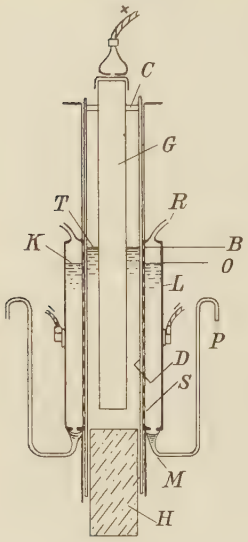
stoff erzeugt, und der totale Kraftbetrag ist etwa 2000 PS. Das Salz wird direkt aus Salzquellen gepumpt. Pro Woche werden 150 tons Chlorkalk (nicht hochprozentig) und etwa 250 tons Kristallsoda produziert. Das Verhältnis zwischen Gewichtsmengen Soda (Na_2CO_3) und Salz in ausrinnender Lauge ist bei einem neuen Diaphragma (nach 36 Stunden) 10,4 : 0,1 und später (nach 40 Tagen) 10,90 : 0,94. Werden die Proportionen auf Natriumhydrat und Salz umgerechnet, so werden sie 7,9 : 1 und 8,75 : 1. Die Lauge sollte demnach im höchsten Grade salzfrei sein — eine Angabe, die aber durch die Auskünfte nicht bestätigt wird, die ich von anderer Seite erhielt. Um eine sehr salzfreie Lauge zu erhalten, muß man daher vermutlich mit besonderer Behutsamkeit arbeiten (langsames Durchsickern). Diese Methode hat in Amerika eine umfangreiche Anwendung in der Zelluloseindustrie gefunden, nämlich bei den Anlagen der West-Virginia Pulp & Paper Company. Von diesen hatte ich Gelegenheit die in Mechanicville, N. Y., zu sehen, wo die Soda zum Kochen des Holzes gebraucht und Chlorkalklösung zum Bleichen sowohl von Soda- als auch von Sulfitzellulose hergestellt wurde.

Aus der sodahaltigen Lösung kann das Kochsalz nicht durch Eindampfen bequem abgesondert werden, sondern es muß beim Kaustizieren und Kochen mitgehen. Man hat hier also mit einem etwas höheren Salzverbrauch zu rechnen als bei den übrigen Prozessen, wo Natriumhydratlösung gewonnen wird.

Daß dieser Prozeß, der demnach nur eine Sodalösung abgibt, trotzdem mit Vorteil in der Zelluloseindustrie angewendet werden kann, beruht darauf, daß die Hauptmasse der nach dem Kochen wiedergewonnenen Soda doch kaustiziert werden muß, und daß es demnach kaum merklich höhere Kosten verursacht, wenn das Quantum Soda, das kaustiziert werden soll, um den Betrag vermehrt wird, welcher der zur Deckung der Verluste zugeführten Soda entspricht, d. h. etwa 10 % des ganzen Quantums.

Die West-Virginia Pulp & Paper Co. hat 9 verschiedene Zellulosefabriken mit einer gesamten täglichen Kapazität von 900 short tons. Diese liegen in Mechanicville, N. Y., Tyrone und Williamsburg in Pennsylvanien, Luke in Maryland, Piedmont, Davis, Cass und Spruce in West-Virginia, sowie Covington in Virginia. Bei diesen ist die elektrolytische Darstellung von Soda und Chlorkalklösung nach dem Prozesse von Hargreaves & Bird eingeführt in den Anlagen in Mechanicville, Tyrone, Piedmont und Davis, während außerdem die Fabrik in Williamsburg konz.

Fig. 12.



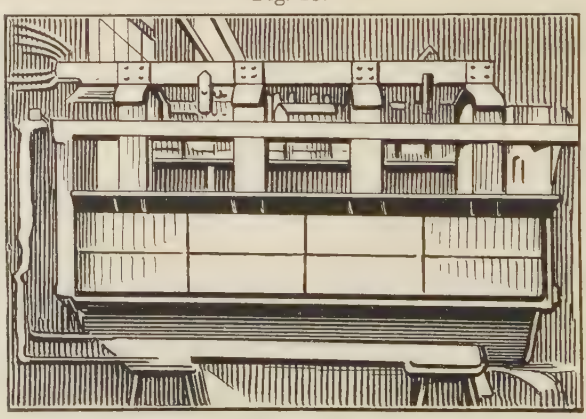
Chlorkalklösung von Tyrone erhält. 5 von den 9 Fabriken der Gesellschaft beruhen demnach auf dieser Methode.

In Frankreich hat die Société de Saint-Gobain eine entsprechende Fabrik von 500 PS. in Chancey (nach Pitaval) errichtet, und in Österreich wird diese Methode von der Zellulosefabrik Brigl & Bergmeister in Nicklasdorf angewendet. Ferner wird sie in der Anlage des norwegischen Sägewerkvereins in Fredrikshald durchgeführt, und auch in Spanien und in Deutschland soll es je eine derartige Anlage geben.

3. Townsends Zelle. Diese Zelle weicht von Hargreaves und Birds Zelle eigentlich nur dadurch ab, daß die Einleitung von Wasserdampf und Kohlensäure in die Außenräume wegfällt, während außerdem die Außenräume nicht leer, sondern mit Petroleum gefüllt sind, durch welches die aussickernde Natronlauge herabsinkt und sich am Boden ansammelt. Die eigentliche Aufgabe des Öles soll darin bestehen, durch Kapillarwirkung das schnelle Abtropfen der Natronlauge zu fördern, damit sie nicht an den Kathoden hängen bleibt und so in erheblichem Grade Gelegenheit findet, sich an der Stromleitung zu beteiligen, was Stromverluste wie auch Bildung von Hypochlorit und Chlorat zur Folge hat. Außerdem ist es natürlich im allgemeinen wesentlich vorteilhafter, Natriumhydrat zu gewinnen, als nur Soda zu erhalten.

Es wird demnach Natriumhydratlösung produziert anstatt Sodalösung. Die Zelle ist in der Literatur[1]) beschrieben. Ich habe

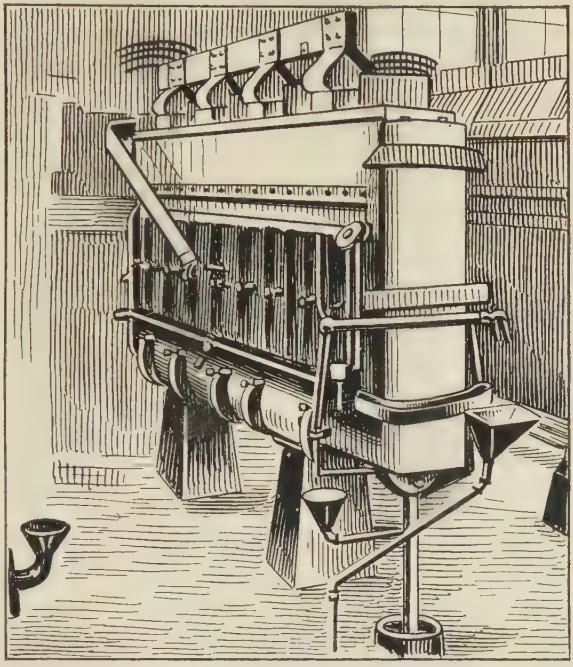
Fig. 13.



[1]) Electrochemical Industry 5, 209 (1907) und 7, 313 (1909).

die Zelle in der Fabrik der Hooker Electrochemical Company in Niagara Falls, N. Y., in Betrieb gesehen, worüber mehr weiter unten, und habe feststellen können, daß die publizierte Beschreibung im großen ganzen korrekt ist. Die Konstruktion und das Aussehen der Zelle ist aus Fig. 12, 13, 14 ersichtlich.

Fig. 14.



Die Anoden bestehen aus Platten von Achesongraphit, *G*, verbunden mit der positiven Stromschiene (+). *C* ist der Deckel (von Zement) der Elektrolysenabteilung, und *D* sind die Diaphragmen von ungefähr derselben Konstruktion wie in Hargreaves u. Birds Zelle. Die perforierten Eisenkathoden (*S*) sind mit den Außenwänden *I* (von Eisenblech) und der negativen Stromschiene (—) verbunden. Der Abstand zwischen Anode und Kathode scheint nur etwa 10 mm zu betragen. Der Boden und die Breitseiten der Zelle sind von Zement (*H*, Fig. 12; vgl. Fig. 13). Die Elektrolysenabteilung enthält gesättigte Salzlösung (*T*) und die Außenräume Petroleum (*K*). Die Alkalilösung sammelt sich in der Rinne *M* und fließt dann durch den Heber *P* ab. Zufluß und Abfluß von Salzlösung in der Elektrolysenabteilung werden so reguliert, daß eine bestimmte Niveaudifferenz (*B-O*) zwischen *T* und *K* aufrechterhalten wird. Je nach der Größe dieser Niveaudifferenz kann die Durchsickerungsgeschwindigkeit und damit die Stärke der Lauge gemäß der angewendeten Stromstärke reguliert werden. Wie diese Regulierung vor sich geht, wird nachstehend besprochen. *R* ist der Abfluß für das Wasserstoffgas.

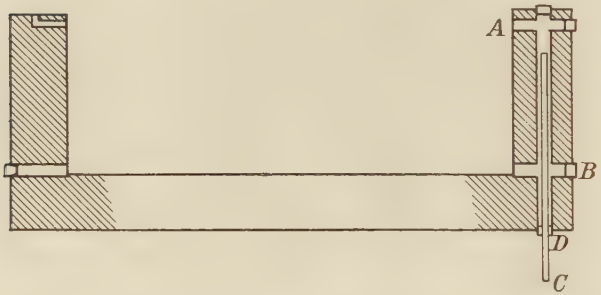
Zellen für 2000—2300 Amp. (Fig. 13 und 14) sind etwa 2,4 m

(8 Fuß) lang, 0,9 m (3 Fuß) hoch und 30 cm (12 Zoll) breit. Am Zementkörper *H* werden die Kanten der Eisenblechwände *I* mittels eiserner Krampen festgeklemmt (s. Fig. 14); Gummipackung wird zwischen den Eisenblechkanten und dem Zementkörper zwecks Dichtung angebracht. Durch Lösen der Krampen kann die Zelle zur Untersuchung und Reinigung geöffnet werden.

Die Konstruktion des V-förmigen Zementkörpers *H* ist aus Fig. 15 näher ersichtlich.

Er ist mit mehreren Kanälen versehen. Der obere Querkanal *A* ist der Ausfluß für das Gas und der untere Querkanal *B* ist bestimmt, die Spülung des Zellbodens zu ermöglichen. Die in den Kautschukstöpsel *D* eingesetzte Glasröhre *C* kann aufwärts und abwärts verschoben werden, und hierdurch wird das Niveau *B* der Salzlösung reguliert, die durch *C* abfließt (vgl. Fig. 15), nunmehr wird jedoch sowohl Chlor als Salzlösung in einer gemeinsamen Leitung abgezogen, worin sie sich nachher trennen. Der Kanal nach oben links ist offenbar Zufluß und der Kanal nach unten links ist mutmaßlich nebst *B* für die Spülung bestimmt. Die beiden Trichter (von Eisenblech), sichtbar am vorderen Ende der Zelle in Fig. 14, dienen dazu, die aus den beiden Außenräumen kommenden Strahlen von Lauge aufzufangen. Der Verlust an Petroleum durch Verdunstung und Verschütten soll angeblich in einer großen Anlage nur den Wert von ein paar Dollars pro Tag ausmachen.

Fig. 15.

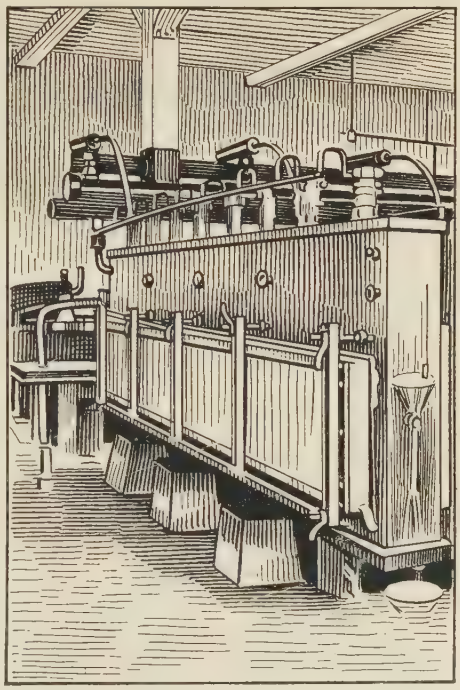


Das Diaphragma besteht aus Asbestgewebe, dessen Poren mit einer Mischung (Dr. Baekelands Patent) von Eisenoxyd, Asbestfasern und kolloidalem Eisenoxydhydrat gefüllt sind. Diese Mischung wird mit einem Pinsel aufgetragen. Wenn das Diaphragma ausgebessert werden soll, wird die Oberfläche abgebürstet und mit Wasser gespült, worauf eine neue Schicht der Mischung aufgetragen wird. Diese Manipulation nebst der übrigen Reinigung der Zelle wird in der Praxis laut Angabe alle vier oder fünf Wochen vorgenommen. Möglich ist doch, daß diese Angabe Arbeit mit nicht chemisch gereinigter Salzlösung annimmt.

Hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der Graphitanoden wird von der Hooker Electrochemical Co. angegeben, daß sie 8 Monate aushalten; die Stromdichte ist jedoch ziemlich hoch (vgl. unten „Einige allgemeine Bemerkungen").

Die ausfließende Salzlösung hat angeblich das spez. Gewicht 1,18 und soll auf das spez. Gewicht 1.2 (gesättigte Lösung) gebracht werden. Da sie ein gut Teil aufgelöstes Chlor enthält, kann sie nicht in Metallgefäßen saturiert werden; die Saturierung soll angeblich nach Baekelands amerikanischem Patent Nr. 844 314 erfolgen. Die abfließende Salzlösung ist so heiß, daß Wärme bei der Saturierung nicht zugeführt zu werden braucht, vielmehr kommt die Lösung mit einer Temperatur von 50—60 ° zurück. Die Spannung betrug bei der Hooker Electrochemical Co. etwa 4 Volt pro Zelle bei neuen Diaphragmen, und 5 Volt pro Zelle, wenn die Diaphragmen anfingen, alt zu werden, durchschnittlich also 4,5 Volt. Die Stromdichte (an den Anoden) betrug 13—16 Amp. pro Quadratdezimeter (120 bis 150 Amp. pro Quadratfuß) und teilweis werden noch größere Zellen (für 5000 Amp.) angewendet. Man hoffte indessen die Spannung auf 3,2—4 Volt oder durchschnittlich 3,6 Volt reduzieren zu können. Die Stromausbeute wurde auf 95—96 % angegeben, gleich für Alkali und Chlor. Die Temperatur in den Zellen war 70 °. Spannung, Stromstärke und damit auch die Stromausbeute können im übrigen innerhalb recht weiter Grenzen variiert werden, so daß die Wahl der Spannung und damit der Stromstärke und des Stromnutzens nach dem Kraftpreise abgepaßt werden kann.

Fig. 16.



Wie bereits erwähnt, kann die Stärke des Alkalis durch Regulierung der Durchsickerungsgeschwindigkeit verändert werden. Man kann daher Lauge mit bis 250 g Natriumhydrat pro Liter (6,25fach

normal) produzieren. Gewöhnlich wird Lauge mit 150—200 g NaOH pro Liter (3,75—5fach normal) gewonnen; sie enthält das gleiche Gewicht Salz pro Liter. Demnach wird das Verhältnis zwischen Salz und Natriumhydrat 1 : 1, ebenso wie nach Mac Donald.

Die Hooker Electrochemical Company arbeitet in Niagara Falls mit 5000 PS. Wechselstrom. Die Produkte sind fester Chlorkalk und festes Natriumhydrat, welche verkauft werden. Man arbeitete 1912 an einer Zelle für 10 000 Amp., in welcher man auch niedrigere Spannung erreichen zu können hoffte; wie oben erwähnt, sind in der Zeit, wo dies geschrieben wird, sogar Zellen von nicht weniger als 16 500 Amp. in Betrieb gesetzt worden.

4. Moore und Allens Zelle. Zu dieser Gruppe gehört Moore und Allens Zelle (englisches Patent 4269 vom Jahre 1900 und schwedisches Patent 16 162 von demselben Jahre). Laut der Patentbeschreibung sind die an der Außenseite der vertikalen Diaphragmen angebrachten Kathoden „porös". Ein Sammelraum für das Alkali befindet sich nicht an der Außenseite, sondern dieses sickert an einem schrägen, mit Abflußrinne versehenen Bodenblech von Eisen herab. Diese Zelle wird in modifizierter Form bei Delaware Mills, Wilmington, Del., in den Vereinigten Staaten in Verbindung mit der Fabrikation von Zellulose angewendet. Fig. 16 zeigt dieselbe.

β) Horizontales Diaphragma.

In den bisher beschriebenen Verfahren war das Diaphragma vertikal gestellt, ebenso wie demnach auch die Elektroden. In einigen Prozessen wird aber ein horizontales Diaphragma benutzt, wobei auch die Elektroden horizontal placiert werden müssen.

Für die Anwendung von horizontalen Diaphragmen spricht ein prinzipieller Grund, nämlich daß man sich dadurch das verschiedene spezifische Gewicht zunutze machen kann, das Anoden- und Kathodenlösung während der Elektrolyse erhalten, so daß man die beiden besser voneinander scheiden kann.

An der Anode entweicht Chlor in Gasform, und in der Lösung befindliche Natriumionen wandern von hier nach der Kathode. Die Anodenlösung verliert demnach Chlornatrium und wird leichter als die ursprüngliche Lösung.

Nach der Kathode wandern Natriumionen und von da fort Chlorionen. Nehmen wir an, daß eine so große Elektrizitätsmenge den Elektrolyten passiert hat, wie erforderlich ist, um 1 Grammäquivalent Koch-

salz zu spalten, so sind hierbei, da die Chlorionen sich 1,5 mal schneller bewegen als die Natriumionen, 0,6 Grammäquivalente Chlorionen aus dem Kathodenraum ausgewandert und 0,4 Grammäquivalente Natriumionen eingewandert. Durch die Auswanderung der Chlorionen hat der Kathodenraum, da das Äquivalent des Chlors = 35,5 ist, 0,6 mal 35,5 = 21,3 g an Gewicht verloren. Aber die bei der Auswanderung der Chlorionen zurückgebliebenen Natriumionen, also 0,6 Grammäquivalente, nebst den eingewanderten 0,4 Grammäquivalenten Natriumionen, also insgesamt 1 Grammäquivalent Natriumionen, sind nach der Entladung an der Kathode in Natriumhydrat übergeführt worden, das in der Kathodenlösung verbleibt. Hier ist demnach 1 Grammäquivalent = 40 g Natriumhydrat entstanden, um welche das Gewicht der Kathodenlösung vermehrt ist. Das Resultat wird also:

Gewichtsvermehrung durch Bildung von Natriumhydrat . .	40 g
Gewichtsverminderung durch Auswanderung von Chlor . .	21,3 „
Resultierende Gewichtsvermehrung in der Kathodenlösung	18,7 g

Hieraus geht hervor, daß die Kathodenlösung schwerer wird als die ursprüngliche Lösung, und da natürlich gleichzeitig die Anodenlösung leichter wird, muß, wenn dieses Verhältnis zur Scheidung von Anoden- und Kathodenprodukt ausgenutzt werden soll, die Kathode unter dem Diaphragma und die Anode oberhalb desselben plaziert werden.

Im praktischen Gebrauch kommt indessen dieser prinzipielle Grund zugunsten der horizontalen Diaphragmen wenig oder gar nicht zur Geltung. Teils ist nämlich die Stromausbeute bei vertikalen Filterdiaphragmen bereits so hoch, daß in dieser Hinsicht kaum etwas zu gewinnen übrig ist, teils dürfte sich im allgemeinen eine Zelle mit vertikalen Elektroden und Diaphragmen leichter nachsehen und reinigen lassen. Horizontale Diaphragmen sind indessen schon seit langem in Vorschlag gebracht worden und auch im Gebrauch.

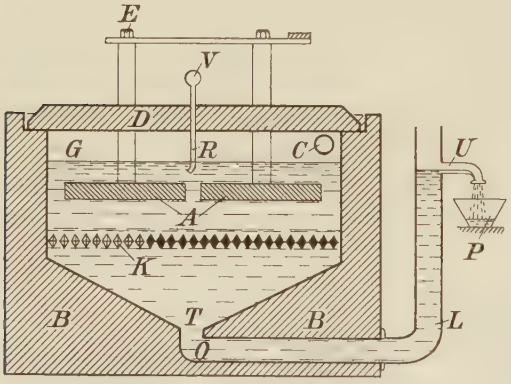
1. Le Sueurs Zelle. Eine Beschreibung derselben existiert, so viel ich weiß, nur in der Patentliteratur (englisches Patent 5983 von 1891, das zugleich eines der ältesten bildet, wo horizontale Diaphragmen befürwortet werden)[1]). Laut der Patentbeschreibung ruht ein Asbestdiaphragma unmittelbar auf einer Eisenkathode, und oberhalb des Diaphragmas sind Kohleanoden placiert — gerade wie in der nachstehend ausführlich beschriebenen Zelle von Siemens &

[1]) Le Sueur hat auch Patent auf eine Quecksilberzelle, z. B. das amerikanische Patent Nr. 676 531 vom Jahre 1901.

Halske. Das Diaphragma ist etwas schräg, um Abfluß für den Wasserstoff zu gewähren. Le Sueurs Zelle wird in modifizierter Form von Burgess Sulphite Fibre Co., Berlin Falls, N.H., in den Vereinigten Staaten angewendet. In dieser Anlage, die 3500 PS. für Elektrolyse verbraucht, wird pro Woche eine Quantität Chlorkalklösung, entsprechend etwa 300 metrischen tons 35%igen Chlorkalks, produziert. Die Chlorkalklösung dient zum Bleichen von Sulfitzellulose, wovon etwa 360 metrische tons pro Tag hergestellt werden. Das Alkali wird verkauft.

2. Carmichaels Zelle. Zu demselben Typus gehört Carmichaels Zelle, die von der S. D. Warren Paper Co., Portland, Me., in Verbindung mit Zelluloseproduktion angewendet wird (englisches Patent 8061 vom Jahre 1894). Einige aus dem Jahre 1902 stammende Auskünfte betreffs dieser Zelle sind von Haber erteilt worden (s. Billiter, Monogr. über angew. Elektrochemie Nr. 43 S. 141).

Fig. 17.



3. Billiters Zelle. Diese Zelle ist von J. Nußbaum in der Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 19, S. 17 ff., beschrieben worden. Vom Schilderer wird sie der dritten Gruppe von Elektrolyseuren (vgl. nachstehend das „Glockenverfahren") zugeteilt; da sie sich aber im Prinzip eng an Le Sueurs Zelle anschließt, habe ich es für richtiger gehalten, sie zur zweiten Gruppe[1]) zu rechnen.

Nach Nußbaum ist die Konstruktion folgende (s. Fig. 17).

Die Zerlegungszelle besteht aus einem Betongefäß *B*, dessen vertikale Wände an den Stellen, wo sie mit Chlorgas oder Chlorlösung in Berührung kommen, zweckmäßig mit Steinplatten verkleidet werden. Die Zelle wird durch den Deckel *D* geschlossen, worin die Anoden *A* von Achesongraphit befestigt sind. *E* ist die positive Stromschiene.

[1]) Ähnliche Anordnungen sind patentiert von Richardson (engl. Pat. 5694 vom Jahre 1893), Thofehrn (deutsches Pat. 81 792 vom Jahre 1894) und Bein (deutsches Pat. 107 917 vom Jahre 1898) u. a. m.

Die Kathoden bestehen aus Eisenstäben *K*. Um ein Umrühren des Elektrolyten durch aufsteigendes Wasserstoffgas zu verhindern, werden über die Kathodenstäbe in einem gewissen Abstand Asbestgewebe oder (über jeden einzelnen Eisenstab) Asbestschläuche gespannt, ohne daß diese, ebensowenig wie das Asbestgewebe, direkt an den Kathoden anliegen. Durch die Schläuche bzw. das Gewölbe von Asbestgewebe, das eine bestimmte Neigung wie in Le Sueurs Zelle zu haben scheint, strömt das Wasserstoffgas seitlich ab. Ferner wird als ein Vorzug hervorgehoben, daß sich Schlamm am Asbestgewölbe resp. an den Schläuchen nicht ansammelt, sondern herabgleitet, weshalb man die Zelle nicht oft zur Reinigung zu öffnen braucht, selbst wenn nicht gereinigtes Salz angewendet wird.

Frische Salzlösung wird durch das Speiserohr *V* zugeführt. Die Natronlauge fließt durch den Kanal *O*, das Steigerohr *L* und den Randabfluß *U* in die Sammelrinne *P* ab. Das Chlorgas entweicht durch das Rohr *C*.

Die Zelle wird nach Nußbaum in der Papierfabrik in Gratwein, Steiermark, angewendet. Es heißt, daß sie bei fünfwöchigem Probebetrieb durchschnittlich 93,8 % Stromnutzen gewährte — offenbar nach direkt abgehenden Produkten gerechnet. Die Spannung war im Durchschnitt nur 3,12 Volt. Um eine so niedrige Spannung zu erreichen, muß man ersichtlich eine sehr niedrige Stromdichte anwenden; die Größe derselben ist leider nicht angegeben. Dies dürfte auch nötig sein, um Erhitzung und dadurch bedingtes Umrühren des Elektrolyten zu vermeiden. Die Diaphragmen sollen nämlich hier nur so dicht sein, wie erforderlich ist, um die Wasserstoffgasblasen zu verhindern, nach aufwärts zu steigen. Die Scheidung von Anoden- und Kathodenprodukt wird also hier durch den Unterschied im spezifischen Gewicht zwischen Anoden- und Kathodenlösung zuwege gebracht, und dies ist der Grund, weshalb Nußbaum das Verfahren zur dritten Gruppe zählt. Mit dem Glockenverfahren dürfte der Apparat die Unannehmlichkeit teilen, die von der äußerst niedrigen Stromdichtigkeit herrührt, nämlich sehr viel Platz einzunehmen (vgl. unten betreffend das Glockenverfahren; die Stromdichte für dasselbe wird auf nur 1,5 Amp./dm² angegeben).

Die bei dem Probebetrieb in Gratwein gewonnene Lauge soll angeblich „bis 12,5 % Natriumhydrat“ enthalten haben; der Salzgehalt ist nicht angegeben.

4. Siemens & Halskes Zelle. Auch diese Zelle wurde von J. Nußbaum[1]) geschildert.

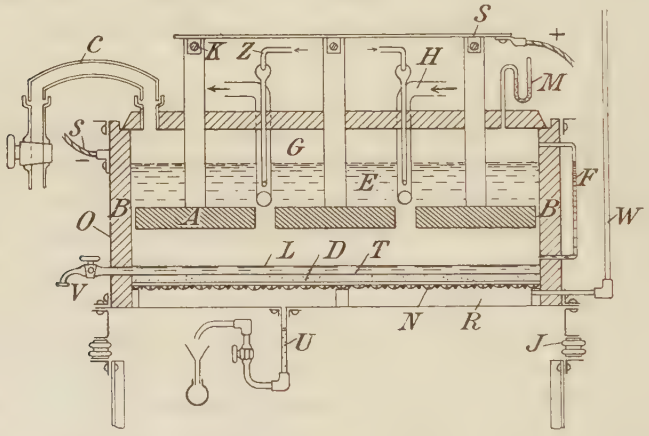
[1]) Zeitschr. für Elektrochemie **19**, 12 (1913).

Die Beschreibung lautet mit einigen Änderungen und Zusätzen wie folgt (s. Fig. 18).

Der Elektrolyseur besteht aus einem flachen Eisenkasten O, dessen vertikale Wände B entweder mit Beton, Sandstein, Granit oder dergleichen ausgekleidet sind oder auch direkt aus diesem Material hergestellt werden. Wenn Beton gewählt wird, ist es zweckmäßig, ihn durch eine Verkleidung von Steinplatten vor dem Angriff durch Chlor zu schützen.

Der Stromzuleiter (S) für die Kathode wird direkt an den eisernen Kasten angeschlossen, der auf Isolatoren J ruht. Die Kathode besteht aus einem möglichst feinmaschigen Drahtnetz N, von etwa 3—4 mm Eisendraht. Dieses Drahtnetz ruht auf niedrigen Stützen in

Fig. 18.



einem kleinen Abstand vom Boden des Eisenkastens, ist demnach horizontal placiert und steht in leitender Verbindung mit dem Eisenkasten. Auf dem Drahtnetz liegt ein möglichst dichtes Asbestgewebe T, das ohne organische Bindemittel hergestellt ist, um hinreichende Alkalibeständigkeit zu erzielen. Das eigentliche Diaphragma D besteht aus einer teigförmigen Mischung von feingepulvertem Schwerspat, Asbestfasern und Wasser, bzw. Salzlösung, die auf das Asbestgewebe gestrichen wird.

In etwa 6 cm Abstand über dem Diaphragma sind die Anodenplatten A von Achesongraphit angebracht. Sie werden von am Deckel befestigten Graphitstäben getragen, welche durch die Kontakte K mit dem positiven Stromzuleiter S verbunden sind.

Der Elektrolyt wird bei diesem Verfahren in der Weise erwärmt,

daß warme Salzlösung durch U-förmige Steinzeugröhren *H* zirkuliert, deren unterer horizontaler Teil zwischen den Anodenplatten angebracht wird. Unterhalb der letzteren dürfen die Steinzeugröhren nicht gehen, weil die Lösung zwischen Anode und Kathode keinen durch Erwärmung erzeugten Strömungen ausgesetzt werden soll.

Frische Salzlösung wird dem wärmsten Teil *E* der Anodenlösung kontinuierlich durch das etwas über dem horizontalen Teil des Erwärmungsrohres mündende Speiserohr *Z* zugeführt. In demselben Maße, als neue Salzlösung zufließt, sickert die Flüssigkeit durch das Diaphragma und tropft vom Kathodennetz *N* in den leeren Kathodenraum *R* in Form von verhältnismäßig starker Natronlauge ab. Diese fließt durch das Randabflußrohr *U* (in Tropfenform, um Erdleitung zu vermeiden) ab. Der Hahn *V* dient dazu, bei Betriebsunterbrechung oder Reinigung die Zelle zu entleeren.

Das Chlorgas sammelt sich im Raum *G* oberhalb der Flüssigkeit und entweicht durch das Steinzeugrohr *C*, und der an der Kathode entwickelte Wasserstoff strömt durch das Rohr *W* ab. Der Wasserstandsmesser *F* dient dazu, das Flüssigkeitsniveau im Apparat zu kontrollieren, und der Gasdruck wird mit Hilfe des Manometers *M* gemessen.

Das Verfahren soll laut Angabe durch das J. Billiter bewilligte deutsche Patent 191 234 geschützt sein[1]).

Die Spannung steigt nach und nach in dem Maße, als die Diaphragmen durch Schlamm u. dgl. verstopft werden. Für eine Periode von 30 Tagen, nach welcher die Diaphragmen gereinigt werden müssen und neue Masse aufgelegt werden muß, falls die Salzlösung unrein ist, wird die mittlere Spannung auf 3,75 Volt angegeben, wobei die Stromdichte doch kaum 5 Amp./dm² betragen dürfte. Laut nachstehend erwähntem Probebetrieb würde sie nur 3,66 Volt sein; ob Spannungsverluste in den Leitungen einberechnet sind, ist nicht erwähnt. Ebensowenig ist die Stromdichte angegeben, und es sei hier hervorgehoben, daß es wenig Wert hat, die Spannung allein ohne Angabe der Stromdichte anzuführen. Von der Spannung kommt laut Angabe etwa 1 Volt auf das Diaphragma, bei einer Dicke desselben von etwa 1 cm. Für nicht besonders unreine Salzlösung wird behauptet, daß es mehrere Monate, oft ein Jahr dauern kann, bevor die Schlammschicht eine solche Dicke erreicht hat, daß die Diaphragmen erheb-

[1]) Dieses Patent ist aber für die betreffende Konstruktion von verhältnismäßig nicht sehr großer Bedeutung, und da die Firma Siemens & Halske den betreffenden Apparat ausgearbeitet hat, so habe ich den Elektrolyseur Siemens & Halskes Zelle genannt, statt wie in der Literatur gebräuchlich Billiters Zelle.

lich verstopft sind, bzw. der Schlamm mit den Anoden in Kontakt kommt. Diese letztere Zeitangabe scheint aber mit einer gewissen Vorsicht aufgenommen werden zu müssen.

Die Dauerhaftigkeit der Anoden wird auf 1 Jahr angegeben.

Stromausbeute. Der Verlust durch Zurückführung von Alkali nach dem Anodenraum bzw. die Bildung von Hypochlorit und Chlorat sind äußerst gering. Die Stromausbeute beträgt 85—90 %, auf fertige Produkte, d. h. festes Natriumhydrat und festen Chlorkalk, berechnet. Bei einem Probebetrieb (vgl. Nußbaum, Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 19, S. 19 [1913]) hat die Stromausbeute nach Angabe 94,7 % betragen bei nur 3,66 Volt Spannung in erwärmten Zellen, und für normalen Fabrikbetrieb werden an gleicher Stelle 93 % Stromausbeute angegeben — in beiden Fällen sicherlich auf direkt abgehende Produkte berechnet.

Produkte. Die Schicht der Lösung unmittelbar oberhalb des Diaphragmas enthält 1 % Natriumhydrat und die abfließende Lauge 12 bis 13 %.

Weitere Details müssen hier übergangen werden, da sie nicht publiziert werden dürfen.

Als einen Übelstand erwähnt Nußbaum, daß bei der Anwendung weniger reiner Lösungen Auseinandernehmen und Reinigung der Zellen allzuoft vorkommt, was der Grund dazu gewesen sein soll, daß die vorstehend als Billiters Zelle bezeichnete Variation ausgearbeitet wurde. Wenn dies zutrifft, so wird hierdurch die zuvor ausgesprochene Auffassung bestätigt, daß Apparate mit horizontalen Diaphragmen beschwerlicher sind als Apparate mit vertikalen. Dies scheint auch aus dem Grunde einleuchtend, weil bei horizontalen Diaphragmen der Schlamm sich nach Belieben auf den Diaphragmen absetzen kann, anstatt durch Gasentwicklung aufgerührt zu werden.

Das Verfahren ist nach Nußbaum an folgenden Stellen eingeführt:

Kaliwerke Aschersleben Aktien-Gesellschaft, Aschersleben;

Bosnische Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft, Brückel, Kärnten;

Ign. Spiro & Söhne, Krumau, Böhmen;

Höchster Farbwerke, Höchst a. M.;

Niagara Alkali Co., Niagara Falls, N. Y.;

ich hatte Gelegenheit, die erste dieser Anlagen zu besehen, und habe auch bei der letztgenannten Gesellschaft einen Besuch gemacht.

Die Firma Spiro & Söhne und möglicherweise die Bosnische Elektrizitäts-A.-G. dürften das Verfahren in Verbindung mit Zelluloseproduktion anwenden.

Bei der Niagara Alkali Co., die ihre Fabrikation Ende des Jahres 1911 anfing, wurden 1912 50 St. Zellen zu 3400 Amp. angewendet, in Reihen geschaltet und mit durchschnittlich 235 Volt oder 4,7 Volt pro Zelle betrieben. Die von Siemens & Halske angegebene Spannung scheint demnach eine niedrigere Stromstärke zu bezwecken. Der Kraftbetrag an den Elektrolyseuren wird 800 KW. oder etwa 1100 PS. Die Anlage ist indessen nun verdoppelt und wird Anfang des Jahres 1914 verdreifacht sein, d. h. 150 Zellen umfassen, etwa 3300 PS. verbrauchend. Die Anoden stehen reichlich ein Jahr (15 Monate). Festes Natriumhydrat wird produziert. Vom Chlor wird ein Teil in festen Chlorkalk übergeführt; ein anderer Teil wird durch das bei der Elektrolyse als Nebenprodukt erhaltene Wasserstoffgas zu Salzsäure von hoher Reinheit gebunden; ein dritter Teil des Chlors wird an die benachbarte Liquid Gas Bleaching Co. verkauft, die daraus flüssiges Chlor bereitet.

c) Die übrigen Diaphragmaverfahren.

1. Ephraims Zelle. Zu den Diaphragmaapparaten gehört auch Ephraims Zelle, die von der Penobscot Chemical Fibre Co., Great Works, Me., in Verbindung mit Zelluloseproduktion angewendet wird. Näheres über diese Zelle ist mir nicht bekannt.

2. Outhenin-Chalandres Zelle. Nach Pitaval benutzt die Société Lyonnaise la Volta diese Zelle in Mont Girod bei Moutiers, Frankreich. Die Beschreibung, welche der genannte Verfasser von der Zelle gibt, scheint direkt aus Patentbeschreibungen entnommen zu sein (vgl. z. B. das deutsche Patent 73 964 der Soc. Outhenin Chalandre Fils et Cie. und das englische Patent 18173 derselben, beide vom Jahre 1893). Nach Pitaval und den genannten Patentbeschreibungen besteht der Apparat aus einem äußeren, oben offenen Behälter, in welchem ein innerer, auf allen Seiten geschlossener placiert ist. Der innere ist durchzogen von an beiden Enden offenen schrägliegenden Röhren (etwa wie Dampfröhren in einem Lokomotivenkessel). Sie bestehen aus poröser Tonmasse und dienen als Diaphragmen. Die Kathoden sitzen in diesen Röhren und bestehen aus Kämmen von Eisen. Natronlauge und Wasserstoffgas steigen durch die geneigten Röhren auf. Die Anoden hängen vertikal außen vor den Röhren in den Zwischenräumen.

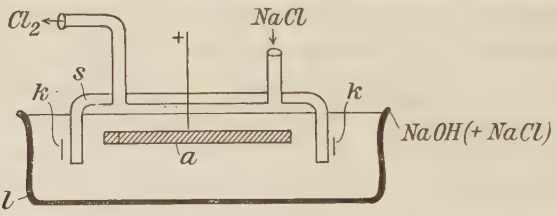
Daß ein so komplizierter und kostspieliger Apparat tatsächlich im praktischen Gebrauch angewendet werden sollte, wäre überraschend.

Die Fabrik, die mit Wasserkraft von der Isère arbeitet, verwendet nach P i t a v a l etwa 450 PS. für die Elektrolyse. Hierdurch wird ein Strom von 2700 Amp. und 125 Volt erzeugt, womit 36 bis 40 Zellen in Serie gespeist werden. Die Spannung pro Zelle würde demnach 3,4—3,8 Volt betragen. Es fließt salzhaltige Lauge mit 80 g Natriumhydrat pro Liter ab. Jährlich werden 700—800 tons kaustisches Natron und 1000—2000 tons Chlorkalk fabriziert.

C. Verfahren, die ausschließlich auf dem verschiedenen spez. Gewicht der einzelnen Teile der Lösung während der Elektrolyse beruhen.

Wie bereits oben erwähnt (S. 309), wird bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung die Kathodenlösung schwerer und die Anodenlösung

Fig. 19.



leichter als die ursprüngliche Flüssigkeit. Dieser Umstand wird nutzbar gemacht bei Apparaten mit horizontalem Diaphragma, aber man ist auch noch weiter gegangen, indem man Apparate ohne Diaphragma konstruiert hat, wo die Trennung von Anoden- und Kathodenprodukt nur auf dem verschiedenen spezifischen Gewicht von Anodenlösung, ursprünglicher Lösung und Kathodenlösung basiert ist Dieses Verfahren wird wenig zutreffend als das „Glockenverfahren" bezeichnet. Das älteste Patent eines solchen Verfahrens scheint W. B e i n s deutsches Patent 84 547 vom Jahre 1893 zu sein.

D i e A u s s i g - Z e l l e. D e r Ö s t e r r e i c h i s c h e V e r e i n f ü r c h e m i s c h e u n d m e t a l l u r g i s c h e P r o d u k t i o n hat in Aussig, Österreich, eine Anlage nach seinem patentierten Verfahren (vgl. z. B. das englische Patent 16 129, 1898).

In ein flaches Gefäß (s. Fig. 19), z. B. von Eisen *l*, hängt eine Glocke von Steinzeug *s* herab. Außen um ihren unteren Rand läuft eine Kathode von Eisenblech *k*. In der Glocke befindet sich die Kohleanode *a*. Die Glocke ist außerdem mit Zufluß für Salzlösung und Abfluß für Chlor versehen.

Alkalihaltige Lösung fließt durch einen Randabfluß von *l* ab. Rings um die Anode ist die Lösung am salzärmsten, während der untere Teil der Glocke mit einer Schicht von unveränderter Salzlösung gefüllt ist.

Da der Abstand zwischen Anode und Kathode nach dieser Konstruktion groß wird, muß man, um eine zu hohe Spannung bzw. zu hohen Kraftverbrauch zu vermeiden, sich mit einer besonders niedrigen Stromdichtigkeit begnügen — angeblich 1,5 Amp. pro Quadratdezimeter —, und demzufolge werden die Apparate sehr umfangreich. In den in Betrieb stehenden vier Fabriken (vgl. unten) sollen nicht weniger als 24 000 Glocken installiert sein, 25 in jedem Bade. Die Dauerhaftigkeit der Kohleanode wird auf $1^3/_4$—2 Jahre angegeben, was, falls es zutreffend ist, auf der niedrigen Stromdichtigkeit beruhen dürfte. Der Stromnutzen beträgt 85—90 %.

Außer in Aussig soll eine Anlage nach diesem Verfahren im Salzbergwerk Neu-Staßfurt und der Chemischen Fabrik Buckau in Betrieb sein, laut Angabe an sämtlichen Stellen für Elektrolyse von Chlorkaliumlösung. Die drei genannten Fabriken (oder möglicherweise die beiden letzteren und noch eine in Deutschland) sollen insgesamt 4000 PS. (im Jahre 1903) verbrauchen.

Einige allgemeine Bemerkungen betreffend Methoden für elektrolytische Produktion von Alkali und Chlor.

1. Anodenmaterial. Wie oben erwähnt, war Platin das Material, das zuerst in Frage kam und das an manchen Stellen nach wie vor im Gebrauch ist. Es erfüllt auch alle berechtigten Ansprüche auf Dauerhaftigkeit. Der chemische Angriff auf Platin durch Chlor, das aus einer nahezu neutralen Kochsalzlösung entwickelt wird, ist ganz unbedeutend. Man muß indessen mit einem gewissen Risikoprozent darüber hinaus rechnen; teils müssen die Platinelektroden wegen ihrer Kostspieligkeit aus dünnstem Blech oder Draht gemacht werden und werden dadurch zerbrechlich, teils können z. B. in den schaukelnden Quecksilberapparaten Kurzschlüsse zwischen dem Quecksilber und der Platinanode auftreten, wodurch das Platin geschmolzen werden kann, so daß Löcher an der Anode entstehen. Man dürfte indessen sehr vorsichtig sein, wenn man mit 5 % Abnutzung pro Jahr rechnet, und hiermit können die Fabriken auskommen, die ihren Platinvorrat vor etwa 20 Jahren anschafften — als der Preis für Platin 2 Kronen pro Gramm nicht überstieg — und seitdem nur ihren Vorrat aufrecht zu erhalten brauchen.

Unterdessen ist aber das Platin gewaltsam fluktuierenden und hohen Preisen ausgesetzt gewesen, so daß es zu wiederholten Malen

auf 5—6 Kronen pro Gramm gestanden hat. Die Situation hat sich dadurch verändert, so daß eine größere elektrochemische Anlage einstweilen kaum auf Platin als Anodenmaterial zu basieren sein dürfte.

Es ist daher ein allgemeines Bestreben in der elektrochemischen Industrie, vom Platin als Anodenmaterial loszukommen, und was die Alkali- und Chlorindustrie anbelangt, so ist, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, Achesons Graphit das am meisten angewendete Material geworden. Dieser künstliche Graphit wird durch Brennen von Kokspulver, gemischt mit Teer oder dergl., im elektrischen Widerstandsofen dargestellt. Er ist freilich teuer, indem der Preis, wie bereits erwähnt, 1 Krone pro Kilogramm oder etwas mehr für fertige Elektroden beträgt. Anderseits aber ist derselbe sehr leicht zu bearbeiten, hat gutes elektrisches Leitungsvermögen und wird in Vergleich mit anderen Kohlesorten ziemlich langsam angegriffen, so daß ein Auseinandernehmen der Zellen zum Austausch von Anoden nicht zu oft vorzukommen braucht.

Der Angriff hängt natürlich von der Stromdichtigkeit ab, und, wie aus Obigem hervorgeht, kann bei einer Stromdichte von 5—6 Amp./dm² die Dauerhaftigkeit auf 1 Jahr beziffert werden (vgl. Mac Donalds und Siemens & Halskes Zellen). Selbst bei Whitings Zelle wurde doch auch bei einer Stromdichte von 11 Amp./dm² eine Dauerhaftigkeit von einem Jahre angegeben. Bei 13—16 Amp./dm² wird die Dauerhaftigkeit auf 8 Monate (Townsends Zelle) und bei 1,5 Amp./dm² auf $1^3/_4$ bis 2 Jahre (Aussig-Zelle) geschätzt.

Wie bereits erwähnt, wurde zu Kohleanoden zuerst Retortenkohle angewendet, und dieses Material wird noch jetzt in Hargreaves und Birds Zelle benutzt. Dieses Material ist wesentlich billiger als der Graphit (10—20 Öre pro Kilogramm), ist aber anderseits schwer zu bearbeiten, hat schlechteres Leitungsvermögen und wird stärker angegriffen. Die Dauerhaftigkeit wird auf 200 Tage angegeben bei einer Stromdichtigkeit von nur 3,25 Amp./dm². Es ist daher begreiflich, daß dem Graphit im allgemeinen der Vorzug zuerkannnt wird.

Bei einer Methode — Griesheim Elektron — dürften nunmehr Elektroden von Magnetit angewendet werden, erhalten durch Schmelzen von Eisenoxyd im elektrischen Ofen. Sie werden in der Herstellung kaum teurer kommen als Graphit und können praktisch gesprochen unverwüstlich genannt werden. Indessen zeigen sie ein recht geringes Leitungsvermögen und verursachen eine gesteigerte Bildung von Hypochlorit und Chlorat, infolge der sog. Überspannung bei der elektrolytischen Abscheidung von Sauerstoff, die sie zeigen. Sie sind bisher nicht im Handel zugänglich.

2. Erwärmung der Lösung. Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, wird in manchen Fällen besondere Erwärmung der Lösung angewendet, in anderen dagegen nicht. Der Zweck der Erwärmung ist, den Widerstand zu verringern. Anderseits findet eine beträchtliche Erwärmung durch den Strom statt, stärker bei größerer Stromdichte und wenn die Konstruktion des Elektrolyseurs kleine Wärmeverluste bedingt oder die Anwendung von Isoliermitteln gestattet. So steigt die Temperatur in Townsends Zelle ohne Extraerwärmung auf 70°, und es hat dann nicht viel Zweck, die Temperatur durch äußere Erwärmung auf 80—90° zu steigern, wie nachstehende Berechnung zeigt. Da die mittlere Spannung in Townsends Zelle 4,5 Volt und die Polarisation etwa 2 Volt beträgt, kann der Spannungsfall im Elektrolyten 2,5 Volt nicht übersteigen, weil etwas Spannungsverlust auch in Zuleitern und Kontakten erfolgt. Durch Steigerung der Temperatur von 70° auf 85° würde sich der Spannungsfall im Elektrolyten um etwa 17 % oder 0,425 Volt verringern, was nur etwa 9 % der Totalspannung ausmacht. Hierzu kommt noch eine Verminderung der Polarisation.

Ob äußere Erwärmung sich verlohnt oder nicht, ist eine Rechnungsfrage. Sie kommt offenbar um so eher in Betracht, je teurer die Kraft und je wohlfeiler der Brennstoff ist. Im allgemeinen dürfte ein Grund für diese Komplikation nicht vorliegen.

3. Reinigung der Salzlösung. Die in gewöhnlichem Kochsalz vorkommenden unlöslichen Teilchen nebst aufgelösten Kalk- und Magnesiumsalzen bewirken, wie oben erwähnt, daß Schlamm nebst Kalk- und Magnesiumhydrat sich an der Kathode bzw. dem Diaphragma absetzt, besonders bei horizontalem Diaphragma, weshalb die Apparate in gewissen Zwischenräumen gereinigt bzw. die Diaphragmen ausgewechselt werden müssen. Damit dies so selten wie möglich zu geschehen braucht, ist es wünschenswert, eine möglichst reine und klare Salzlösung zu haben. Es ist auch vorteilhaft, wenn das Salz so wenig Sulfate wie möglich enthält, weil das Vorhandensein von Sulfat eine Entwicklung von Sauerstoffgas an den Anoden und damit einen vermehrten Angriff derselben verursacht.

Beispielsweise bei den Anlagen nach Mac Donalds Methode auf Roaring Spring, Pa., und Mount Morgan, Queensland, Australien, wird das Salz in der Weise gereinigt, daß ein geeignetes Quantum Soda (in Mount Morgan außerdem Natriumhydrat) zur Ausfällung von Kalk und Magnesia zugesetzt wird, worauf man die Lösung ein Sandfilter (Roaring Spring) passieren oder sich in einem Klärungsbehälter ablagern läßt, wobei der abgesonderte Schlamm von Zeit zu Zeit herausgenommen

und durch eine Filterpresse (Mount Morgan) getrieben wird. Von Mount Morgan wird angegeben, daß, wenn nicht gereinigte Salzlösung gebraucht wird, die Zellen alle 3 Wochen auseinandergenommen werden müssen, daß aber bei Anwendung von gereinigter Salzlösung die Zellen nicht öfter als alle 6 Monate auseinandergenommen werden, nach welcher Zeit der Niederschlag in den Zellen immer noch unbedeutend ist.

Lucion gibt an, daß in einer Fabrik Ausfällung von Sulfaten mit Chlorbarium angewendet wird.

Indessen scheint bei einer ganzen Reihe Fabriken einstweilen keine andere Reinigung vorzukommen, als daß die Salzlösung durch Absetzen oder Filtrieren von Schlamm befreit wird, wie z. B. bei Rumford Falls.

Ob und in welchem Umfang eine Reinigung der Salzlösung vorgenommen werden muß, ist eine Rechenfrage, auf welche eine generelle Antwort kaum gegeben werden kann. Die Kosten für Salzlösung — Chemikalien und Arbeit — variieren mit der Beschaffenheit des Salzes. Und die Frage, wie oft die Zelle auseinandergenommen zu werden braucht, ist nicht nur von der Beschaffenheit der Salzlösung abhängig, sondern auch von der Konstruktion der Zelle.

4. Der Chlorgeruch. In den Elektrolyseurabteilungen der Fabriken, die ich besucht habe, ist gar kein oder nur ein äußerst schwacher, nicht lästiger Chlorgeruch zu verspüren; man kann demnach eine hinreichende Dichtung der Elektrolyseure zuwege bringen.

Ebensowenig wird ein nennenswerter Chlorgeruch bei der Bereitung von Chlorkalklösung oder dem Bleichen der Zellulose wahrgenommen.

Wenn fester Chlorkalk dargestellt wird, können die Chlorkalkkammern so dicht gemacht werden, daß bei einer Wanderung durch das Chlorkalkhaus kein Geruch zu bemerken ist, und die Absorption verläuft so vollständig, daß auch in der Umgebung kein Geruch verspürt wird. Hingegen ist die Entleerung der Chlorkalkkammern nach wie vor eine schwere Arbeit.

Zusammenstellung von Methoden und Anlagen für elektrolytische Darstellung von Alkali und Chlor.

Die eingeklammerten sind außer Betrieb gesetzt.

A. Elektrolyseure mit Kathode aus flüssigem Metall.

a) Elektrolyseure mit Quecksilberkathode.

1. Castner-Kellners Zelle:
   Elektrokemiska aktiebolaget, Bengtsfors;

Castner Electrolytic Co., Niagara Falls, N. Y.;
Castner-Kellner Alkali Co., Weston Point, England;
Deutsche Solvay-Werke, Osternienburg.

2. Whitings Zelle:
Oxford Paper Co., Rumford Falls, Me.
Kalifornien.

3. Wildermanns Zelle:
Zellstoffabrik Waldhof.

4. Solvays Zelle:
Solvay & Cie., Jemeppe sur Sambre, Belgien;
Lubimoff, Solvay & Co., Lissitschank, Rußland;
Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.;
Curletti & Erba, Brescia, Italien.

(5. Rhodins Zelle:
American Alkali Co., Sault-Sainte-Marie, Canada.)

(b) Elektrolyseur mit Kathode aus geschmolzenem Blei.

1. Ackers Zelle:
Acker Process Co., Niagara Falls, N. Y.)

B. Die Diaphragmaverfahren.

a) Die Zementdiaphragmaverfahren.

1. Griesheim-Elektrons Zelle:
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron;
Bitterfeld;
Westeregeln;
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik A.-G., Ludwigshafen;
Société industrielle des produits chimiques, Lamotte-Breuil, Frankreich;
Flix, Spanien.

b) Die Asbestdiaphragmaverfahren.

α) Vertikales Diaphragma.

1. Mac Donalds Zelle:
D. M. Bare & Co., Roaring Spring, Pa.;
Mount Morgan, Queensland, Australien.

2. Hargreaves und Birds Zelle:
General Electrolytic Co., Middlewich, England;
West-Virginia Pulp & Paper Co.:
Mechanicville, N. Y.;

Tyrone, Pa.;
Piedmont, W.Va.;
Davis, W.Va.;
Société de Saint-Gobain, Chanuy, Frankreich;
Nicklasdorf, Österreich;
Sägewerkverein, Fredrikshald;
Deutschland, Spanien.

3. Townsends Zelle:
Hooker Electrochemical Co., Niagara Falls, N. Y.
4. Moore und Allens Zelle:
Delaware Mills, Wilmington, Del.

β) Horizontales Diaphragma.

1. Le Sueurs Zelle:
Burgess Sulphite Fibre Co., Berlin Falls, N.H.
2. Carmichaels Zelle:
S. H. Warren Paper Co., Portland, Me.
3. Billiters Zelle:
Papierfabrik Gratwein, Österreich.
4. Siemens & Halskes Zelle:
Kaliwerke Aschersleben A.-G., Aschersleben;
Bosnische Elektrizitäts-A.-G., Brückel, Kärnten;
Ign. Spiro & Söhne, Krumau, Böhmen;
Höchster Farbwerke, Höchst a. M.;
Niagara Alkali Co., Niagara Falls, N. Y.

c) Die übrigen Diaphragmaverfahren.

1. Ephraims Zelle:
Penobscot Chemical Fibre Co., Great Works, Me.
2. Outhenin-Chalandres Zelle:
Société Lyonnaise la Volta, Mont Girod, Frankreich.

C. Verfahren, die ausschließlich auf dem verschiedenen spez. Gewicht der einzelnen Teile der Lösung während der Elektrolyse basiert sind.

1. Die Aussig-Zelle:
Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Österreich;
Salzbergwerk Neu-Staßfurt;
Chemische Fabrik Buckau.

Nach dieser Zusammenstellung, die allerdings wohl kaum ganz vollständig sein dürfte[1]), ist die Anzahl der im Gebrauch befindlichen Zellen 16 und die Anzahl der in Betrieb befindlichen Anlagen 43. Bereits im Jahre 1904 berechnete man, daß in Deutschland 15 000 PS. für Elektrolyse von Alkalichloriden angewendet wurden, mit einem Ertrage von 28 000 tons kaustisches Kali, 5000 tons kaustisches Natron und 60 000 tons Chlorkalk pro Jahr, wobei die Triebkraft zum größeren Teil Brennstoff ist. Kershaw berechnete im Jahre 1908, daß damals insgesamt 67 000 PS. für elektrolytische Darstellung von Alkali und Chlor angewendet wurden, was einer Jahresproduktion von 134 000 tons kaustischem Natron und 280 000 tons 35%igem Chlorkalk entspricht.

* * *

Kostenberechnungen. Man kann sagen, daß das ökonomische Resultat hinsichtlich der direkten Darstellung von Natriumhypochlorit leichter darzulegen ist, weil man dann nur ein Produkt, die Bleichflüssigkeit, erhält. Bei Produktion von Alkali und Chlor werden zwei Produkte gewonnen, und die Verteilung der Produktionskosten auf beide wird in gewissem Grade willkürlich. Da wir uns indessen hier zunächst mit der Frage der Bedeutung der Kochsalzelektrolyse für die Zellulosefabrikation beschäftigen wollen, dürfte eine völlig einwandfreie Art, das ökonomische Resultat zu berechnen, die folgende sein:

1. Die Produktionskosten für eine gewisse Menge Alkali und Chlorkalk werden zusammengestellt;

2. hiervon wird der Wert des gewonnenen Alkalis subtrahiert, der nicht höher angesetzt wird als der Wert des Natriumsulfats, das sonst bei der Sodazellulosefabrikation verbraucht sein würde;

3. der Rest der Produktionskosten wird als Produktionskosten für Chlorkalk angesehen, und diese werden mit dem Preise des Chlorkalks im Handel verglichen.

Unter diesen Voraussetzungen wurde die nachstehende Überschlagsberechnung für die Diaphragmaverfahren aufgestellt:

Als Beispiel ist eine Anlage gewählt, die 300 KW. Gleichstrom für die Elektrolyse und 30 KW. für andere Zwecke (Pumpen, Beleuchtung usw.) verbraucht. Hierfür sind, angenommen, daß die Fabrik hochgespannten Wechselstrom empfängt und diesen selbst in Gleich-

[1]) Über nach der Abfassung des Vortrages neu hinzugekommene Anlagen vgl. die Bemerkungen im vorangehenden Teile.

strom transformiert, bei 90 % Effekt für die Transformierung 367 KW. oder in runder Zahl 500 PS. Wechselstrom erforderlich, deren Preis auf 40 Kronen pro Jahr von 350 mal 24 = 8400 Stunden angesetzt ist.

Ferner sind folgende Preise angenommen:

18 Kronen pro ton Kochsalz frei Fabrik,
20 „ „ „ prima gebrannter Kalk frei Fabrik,
90 „ „ „ Chlorkalk 35%ig, frei Fabrik,
40 „ „ „ 95%iges Natriumsulfat frei Fabrik.

Wenn der Wert des Natriumhydrats nur dem Werte der Menge Natriumsulfat, welche erspart wird, gleichgesetzt wird, so ergibt sich, da 1 ton Natriumhydrat 1,86 ton 95%igem Natriumsulfat entspricht, als Wert von 1 ton Natriumhydrat 74,40 Kronen frei Fabrik, während dafür z. B. im offenen Markte (Hamburg, Liverpool) 200—220 Kronen pro ton notiert werden.

Wärme zum Eindampfen der salzhaltigen Lauge auf etwa 40° Baumé wird als in der Fabrik vorhanden angenommen. Sowohl das Alkali als auch der Chlorkalk sind nur in Lösung zum Gebrauch an Ort und Stelle dargestellt gedacht.

Anlagekosten.

1. Elektrolyseure	55 000	Kronen
2. Kupferleitungen	10 000	„
3. Absorptionsanlage zur Bereitung von Chlorkalklösung mit Rohrleitungen	20 000	„
4. Eindampfungsapparat und Bottiche	30 000	„
5. Gebäude, Fundamente und Betonbottiche	100 000	„
6. Umformerstation	25 000	„
7. Diverse	30 000	„
	270 000	Kronen

Hierzu kommen: Betriebskapital und Lizenz; sagen wir also, daß insgesamt ein Kapital von 350 000 Kronen erforderlich ist.

Betriebskosten.

1. Kraft, 500 PS. zu 40 Kronen		20 000	Kronen
2. Rohmaterial:			
etwa 1400 tons Salz	25 000 Kronen		
„ etwa 800 tons Kalk	16 000 „	41 000	„
Übertrag		61 000	Kronen

3. Sonstige Materialien:	Übertrag . .		61 000 Kronen
Anoden	10 000 Kronen		
Diaphragmen	3 000 „		
Öl, Schmiermittel, Riemen und dergl.	2 000 „	15 000	„
4. Arbeitslöhne: 3 Mann pro Schicht und 1 Vorarbeiter, also 10 Mann		15 000	„
5. Amortisation:			
Gebäude zu 5 %	5 000 Kronen		
alles übrige, nach Abzug für Anoden, 160 000 zu 10 %	16 000 „	21 000	„
6. Allgemeine Unkosten		15 000	„
7. 6 % Zinsen auf 350 000 Kronen		21 000	„
		148 000	Kronen

Hierzu kommt eventuelle Royalty. Wenn von den Ausgaben, 148 000 Kronen, der Wert der gewonnenen 700 tons Natriumhydrat zu 74,70 Kronen, d. h. 52 000 Kronen, subtrahiert wird, ergibt sich als Ausgabe für gewonnene 1800 tons Chlorkalk (in Form von Lösung) 96 000 Kronen. Man erhält demnach 1 ton Chlorkalk für etwa 53 Kronen.

Das Vorstehende kann natürlich nur den Anspruch erheben, eine ungefähre Wertung zu sein, die recht große Modifikationen für verschiedene Methoden, verschiedene Lage der Fabrik usw. zuläßt.

* * *

Eine Frage von großem Interesse ist weiter, in welchem Maße die gewonnenen Produkte, Alkali und Bleichmittel, in ein und derselben Zellulosefabrik nutzbar zu machen sind. Nimmt man den Verbrauch von Chlorkalk (35%ig) auf 15 % des Gewichts der Zellulose an, so würde man demnach, wenn wir das vorstehend gewählte Beispiel einer Anlage beibehalten, mit 1800 tons Chlorkalk 12 000 tons Zellulose pro Jahr bleichen können. Wenn ferner 150 kg Natriumsulfat pro ton Sodazellulose verbraucht werden und dieses durch kaustisches Natron ersetzt werden soll, so sind hierfür 150 : 1,86 = 81 kg kaustisches Natron (8,1 % des Gewichtes der Zellulose) oder für 12 000 tons Zellulose etwa 970 tons kaustisches Natron erforderlich. Die Elektrolyse produziert indes nur 700 tons kaustisches Natron, und ein Teil des Sulfats muß demnach immer noch gekauft werden.

Richtet sich wiederum die Sodazelluloseproduktion nach der Produktion von kaustischem Natron, so entsteht ersichtlich statt dessen

ein Überschuß an Chlorkalk, der in anderer Weise nutzbar gemacht werden muß — zum Bleichen von Sulfit oder durch Vertrieb, vgl. die betreffs der amerikanischen Fabriken erteilten Aufklärungen. Mit 700 tons Natriumhydrat würde man laut Vorstehendem etwa 8600 tons Zellulose kochen können, welche zum Bleichen etwa 1300 tons Chlorkalk erfordern, so daß sich ein Überschuß von etwa 500 tons Chlorkalk ergibt.

* * *

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß Produktion von Natriumhypochloritlösung bei Sulfitfabriken und bei Sulfatfabriken, die Natriumsulfat zur Darstellung ihres Alkalis anwenden, in Frage kommen kann. Diese Methode ist an und für sich lohnend, obgleich weniger als die getrennte Produktion von Alkali und Chlor; sie hat den Vorteil, daß man der Arbeit mit dem Aufsammeln und Vertrieb des Alkalis überhoben ist.

Produktion von Alkali und Chlor eignet sich für Sulfatfabriken mit zu Gebote stehender billiger Kraft, wenn die erhaltene Lauge und die Chlorkalklösung an Ort und Stelle Verwendung finden können. Hierbei entsteht aber, wenn die Größe der Zellulosefabrik der Alkaliproduktion angepaßt wird, ein Überschuß von Chlorkalk, der, wie soeben besprochen wurde, in anderer Weise nutzbar zu machen ist.

Die Zellulosefabriken, denen keine eigene Kraft zu Gebote steht, oder die nicht wünschen, in eine Anlage, wie sie hier geschildert wurde, Kapital hineinzustecken, dürften ihren Bedarf von einer größeren einheimischen Fabrik beziehen können, die für Transporte innerhalb des Landes kein festes Natriumhydrat, sondern nur Lauge von etwa 40° Baumé zu produzieren brauchte, während der Chlorkalk dann in der Regel in fester Form hergestellt werden muß. Für den Export muß, mit Rücksicht auf die Frachtkosten, auch das Natriumhydrat in fester Form produziert werden.

Hinsichtlich der Bedeutung der Methoden für die Sodazelluloseindustrie sei bemerkt, daß eine Rückkehr zur ursprünglichen Methode, das Holz einfach mit kaustischem Natron zu kochen, eine radikale Lösung der Geruchfrage gewährt, da der lästige Geruch hierbei natürlich verschwindet. Anderseits ist man der Meinung, daß zurzeit sog. Kraftmasse nicht anders als mittels schwefelnatriumhaltiger Lauge dargestellt werden kann; es erscheint jedoch nicht unwahrscheinlich, daß die Bestrebungen, die Kraftmasse mit reiner Natronlösung zu produzieren, in Zukunft von Erfolg gekrönt werden.

Ueber die Konstitution des Anthranils.

Von

Dr. **Gustav Heller,**
a. o. Professor an der Universität Leipzig.

Mit 3 Textabbildungen.

Vorwort.

Die Frage nach der Konstitution des Anthranils beschäftigt die Chemiker seit 33 Jahren; eingehender ist der Gegenstand von 1901 ab verfolgt worden, und die Substanz ist durch die genaue experimentelle Behandlung nach allen Richtungen hin so gründlich durchforscht worden, wie nur wenige andere Verbindungen.

Da das Material infolgedessen außerordentlich umfangreich geworden ist, so daß ein völliges Einarbeiten in die Materie sich sehr zeitraubend gestaltet, habe ich es für angezeigt gehalten, die nun wohl beendete Streitfrage zum Gegenstande einer Einzelabhandlung zu machen, welche aber nicht den Anspruch erhebt, die ganze Frage in jeder Beziehung erschöpfend zu behandeln. Das Thema gewinnt dadurch an Reiz, weil sich der Wechsel der Anschauungen auf organischem Gebiete bezüglich der Substanzen mit beweglichem Wasserstoffatom auch hier geltend macht.

Der besseren Uebersicht und der leichteren Lektüre halber schien es geboten, die Ordnung des Stoffes derart vorzunehmen, daß zunächst die historische Entwicklung der einzelnen Arbeiten und Anschauungen bezüglich der Konstitution der Base geschildert wurde, woran sich eine Beschreibung der Bildungsweisen des Anthranils, seiner Reaktionen und homologen Verbindungen, der nahe verwandten Anthroxanderivate, sowie schließlich der Azylanthranile anreiht.

Im Anschluß an diese Darlegungen dürfte auch das ergänzende Studium der Originalarbeiten mehr Interesse gewinnen, in denen es, wie meist in solchen Fällen, an Meinungsverschiedenheiten, korrigierenden Angaben und sich widersprechenden Anschauungen nicht fehlt. Im

Interesse der Wissenschaft kann es aber nur vorteilhaft sein, wenn ein derartiges Thema, dessen Wichtigkeit schon in der einfachen Zusammensetzung des Anthranils begründet ist, von mehreren Seiten erörtert und experimentell bearbeitet wird.

Wünschenswert wäre natürlich bei der Behandlung derartiger Fragen ein leidenschaftsloser, rein sachlicher Fluß der Erörterungen. Möge es dem Leser gelingen, auch hierin Licht und Schatten an Hand des Führers zu unterscheiden, der, wenn er auch selbst beteiligt ist an der experimentellen und theoretischen Forschung, doch glaubt, bei dieser zusammenfassenden Darstellung rein sachlich vorgegangen zu sein.

Leipzig, Ende Juni 1916.

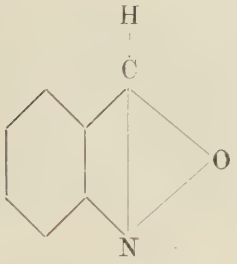
Der Verfasser.

I. Teil.

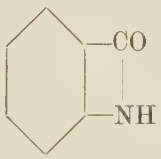
Entwicklung der experimentellen Arbeiten und Anschauungen über die Konstitution des Anthranils.

Im Jahre 1882 gelang es Friedländer und Henriques[1]) bei der Reduktion des o Nitrobenzaldehyds als Zwischenstufe des eigentlichen Reduktionsprodukts, des o-Aminobenzaldehyds, eine Verbindung zu isolieren, die sich vom Nitroaldehyd durch den Mindergehalt von zwei Sauerstoffatomen unterscheidet. Diese Substanz, Anthranil genannt, ist ein farbloses Oel, welches auch in der Kältemischung nicht erstarrt, schwach basisch ist, sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, nach Benzaldehyd und zugleich nach Pflanzenbasen riecht und als charakteristisches Derivat eine Molekularverbindung mit Quecksilberchlorid im Verhältnis 1:1 bildet.

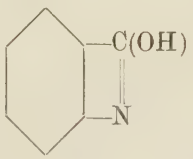
Für die Konstitution des Anthranils kommen von vornherein folgende Symbole in Betracht,



I



II



III

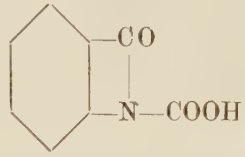
von denen jedoch das dritte ausscheidet, da dieses Alkalilöslichkeit der Base bedingen sollte, welche aber nicht vorhanden ist.

Um eine Auswahl zwischen den beiden anderen Formeln treffen zu können, war zunächst nicht viel experimentelles Material vorhanden; indes ließ der Umstand, daß die Substanz durch Erhitzen mit Alkalilauge zur Anthranilsäure aufgespalten wurde, Friedländer vermuten, daß dieselbe nach Formel II zusammengesetzt sei. Mit dieser

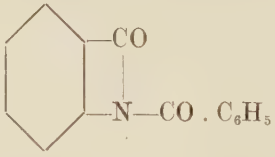
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2105.

Auffassung war auch die bald darauf[1]) gefundene leichte Ueberführbarkeit in o-Aminobenzaldehyd durch Reduktion sehr wohl vereinbar.

Im folgenden Jahre nahm Friedländer in Gemeinschaft mit Wleügel[2]) die Untersuchung des Anthranils wieder auf, und sie beobachteten, daß dasselbe durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester in Anthranilkarbonsäure übergeführt werden kann. Diese Verbindung, welcher die Forscher die Formel



zuerteilten, ist indessen nichts anderes als Isatosäure, welche zuerst von Kolbe durch Oxydation des Isatins erhalten wurde. Sie zeigten ferner, daß Anthranil mit Benzoylchlorid reagiert, wobei sich Benzoylanthranil bildet, dem die Formel



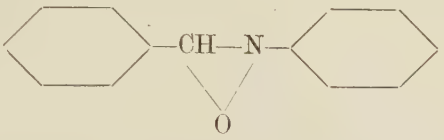
zugeschrieben wurde. Diese Substanz wird durch verdünnte Alkalien in der Wärme leicht zur Benzoylanthranilsäure aufgespalten und letztere wieder durch Kondensationsmittel in Benzoylanthranil zurückverwandelt. Aus dieser Beobachtung ergibt sich, daß das Anthranil bei der Reaktion sich wie eine Iminoverbindung verhält, und infolgedessen entschied sich Friedländer für die Formel II, und er faßte somit das Anthranil als das Anhydrid der Anthranilsäure auf.

In demselben Jahre fanden Schillinger und Wleügel[3]) eine neue Bildungsweise der Base. o-Nitrophenyl-oxyakrylsäure geht durch Kochen mit Wasser in Anthranil über, wobei sich nebenher Anthroxanaldehyd bildet. Diese Reaktion erscheint bei ihrer Kompliziertheit nicht geeignet, Licht auf die Konstitution des Anthranils zu werfen.

Die Untersuchungen über die Verbindung ruhten jetzt längere Zeit, bis im Jahre 1894 Eug. Bamberger[4]) beobachtete, daß Phenyl-

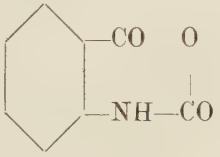
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2572.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2227.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2222.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1556.

hydroxylamin mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt ein Kondensationsprodukt bildet, welches leicht entsteht, aber auch wieder leicht gespalten wird, und zwar durch alkoholisch wäßrige Schwefelsäure schon in der Kälte unter Rückbildung der Komponenten. Der Substanz wird folgende Formel zuerteilt:



Diese Tatsache bestimmte Friedländer in Gemeinschaft mit Schreiber[1]) 1895, seine Untersuchung über das Anthranil wieder aufzunehmen, und er kommt jetzt zu der Ansicht, daß die Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds in der Weise verlaufe, daß sich die Nitrogruppe zunächst zur Hydroxylaminverbindung reduziere und dann Wasser abgespalten werde. Hier liege nun derselbe Fall vor wie bei der vorhin erwähnten Bambergerschen Verbindung; Hydroxylamin- und Aldehydgruppe kondensieren sich miteinander, und das Anthranil müsse demnach auch in derselben Weise konstituiert sein, also die Formel I besitzen. Für diesen Umstand spricht auch scheinbar die Tatsache, daß sich der Uebergang von Anthranilsäure zum Anthranil durch das Experiment nicht verwirklichen läßt. Aus diesen Gründen kommt Friedländer jetzt zu der Ansicht, daß das Anthranil nicht das Anhydrid der Anthranilsäure, sondern des o-Hydroxylaminobenzaldehyds sei und die Formel I besitze.

Im Jahre 1899 äußerte sich Ernst Erdmann[2]) über die Konstitution der Verbindung gelegentlich seiner Arbeit über Isatosäure, in welcher er die wahre Formel

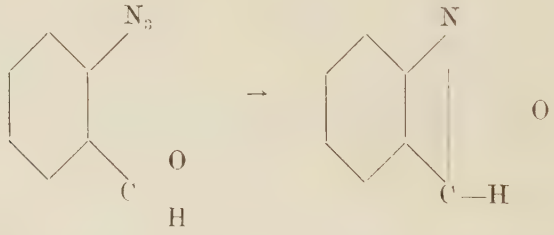


der Substanz beweist, welche, wie oben erwähnt, auch aus Anthranil erhalten werden kann. Er wägt die Gründe für und gegen die beiden Symbole ab und kommt zu der Ansicht, daß die Karbonimidformel II immer noch am besten den vorliegenden Tatsachen entspreche.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1383.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2162.

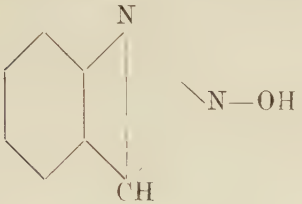
Das Interesse der Chemiker für die eigenartige Verbindung war jetzt erwacht. Im Jahre 1901 nahmen Buhlmann und Einhorn[1]) das Studium des Anthranils auf. Sie erhielten durch Einwirkung von Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur ein Additionsprodukt beider Substanzen in molekularen Verhältnissen, welches durch Reduktion leicht in o-Aminobenzaldoxim übergeht. Letztere Verbindung entsteht auch, wenn man die Agentien bei höherer Temperatur aufeinander reagieren läßt. Ferner erhielten sie durch Wechselwirkung von Anthranil und Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gleichfalls ein Additionsprodukt, welches beim Erhitzen mit Eisessig oder bei der Destillation in o-Aminobenzaldehyd-phenylhydrazon übergeht; auch Hydrazin lagert sich an Anthranil bei kurzem Erhitzen in alkoholischer Lösung an. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfallen die Substanzen wieder in die Komponenten. Eine bestimmte Formulierung dieser Verbindungen konnten sie nicht vornehmen, denn je nachdem man dem Anthranil das eine oder andere Symbol zuerteilt, lassen sich verschiedene Formeln für die Substanzen konstruieren.

Gleichzeitig begann auch E. Bamberger[2]) in Gemeinschaft mit Ed. Demuth seine eingehenden Untersuchungen des Anthranils. Er wurde dazu durch eine neue Synthese veranlaßt. Erhitzte er Triazidobenzaldehyd mit Wasser oder destillierte denselben, so entstand Anthranil. Diese Reaktion formulierte er in folgender Weise:



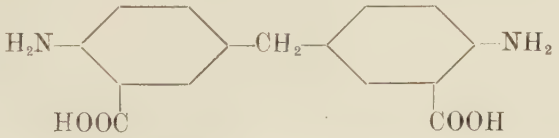
In einer späteren Arbeit[3]) führt er dann aus, daß auch das Oxim des o-Azido-benzaldehyds sich in analoger Weise umwandeln läßt, wobei eine Verbindung entsteht, welche er als N-Oxyindazol bezeichnet und als eigentliches Oxim des Anthranils, unter der Voraussetzung, daß letzterem das Symbol I zukommt, ansieht.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3788.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3874.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4016.



Zur selben Zeit mit Einhorn hatte Bamberger[1]) auch die Oximierung des Anthranils studiert und dabei, unter gleichzeitiger Präzisierung der Versuchsbedingungen dasselbe Additionsprodukt, neben anderen Substanzen erhalten, wie jener. Aber er war in der Interpretation der Verbindung erfolgreicher, denn als er o-Nitrobenzaldoxim unter den Bedingungen reduzierte, welche zur Hydroxylaminverbindung führen, erhielt er eine Substanz, welche sich mit dem Additionsprodukt von Anthranil und Hydroxylamin identisch erwies. Durch diese Beobachtung war nun auf das bestimmteste erwiesen, daß das Anthranil das Anhydrid des Hydroxylaminobenzaldehyds ist, und Bamberger zögerte nicht, die Formulierung I für die Base anzunehmen.

So lagen die Verhältnisse, als G. Heller und Fießelmann[2]) die Beobachtung machten, daß die aus Anthranilsäure und Formaldehyd darstellbare Diaminodiphenylmethandikarbonsäure



bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridinlösung eine Verbindung bildet, welche als Analogon des Benzoylanthranils angesehen werden mußte. Die Substanz kristallisiert leicht und addiert beim Erhitzen mit Natronlauge zwei Moleküle Wasser unter Bildung von Dibenzoyldiaminodiphenylmethandikarbonsäure, welche auch durch Benzoylieren in alkalischer Lösung erhalten wird. Die wasserärmere Verbindung, das Dibenzoyldi-anthranilmethan, läßt sich umgekehrt aus dieser Säure durch Kondensationsmittel, speziell konzentrierte Schwefelsäure, erhalten. Es fand sich dann, daß Benzoylanthranilsäure, welche schon von A. Angeli und Angelico[3]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Benzoylanthranil übergeführt worden war, unter den obigen Bedingungen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4027.
[2]) Ann. d. Chem. **324**, 133.
[3]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 268.

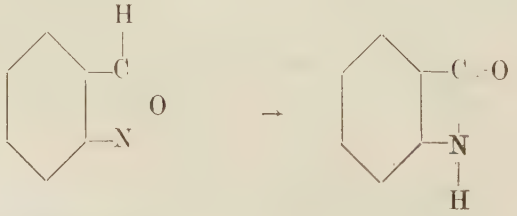
durch konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls in das Anhydrid verwandelt wird.

Es war nun zunächst die Frage zu beantworten, wie Anthranilsäure selbst sich gegen Benzoylchlorid verhält, wobei nach den früheren Angaben immer nur Benzoylanthranilsäure erhalten worden war. In der Tat entsteht beim Benzoylieren in Pyridinlösung in der Kälte direkt Benzoylanthranil neben Benzoylanthranilsäure und nur bei unvorsichtiger Aufarbeitung der Reaktionsmasse wird nur Benzoylanthranilsäure erhalten.

Die Leichtigkeit, mit welcher Anthranilsäure sowie Diaminodiphenylmethandikarbonsäure unter obigen Bedingungen in Benzoylanthranil bzw. Dibenzoyl-dianthranilmethan übergeführt werden, ist bemerkenswert. Anthranilsäure und Benzoylanthranilsäure werden von Pyridin allein weder in der Kälte, noch auch bei 100° zu Anthranil bzw. Benzoylanthranil kondensiert. Benzoylierung und Ringschließung verlaufen demnach gleichzeitig; offenbar führt der Eintritt des Benzoyls in die Anthranilsäure zu einer Annäherung des Karboxyls an die Iminogruppe, wodurch die Ringschließung begünstigt wird. (Die Existenz der sogenannten Reaktionsschwingung wurde auch in anderen Fällen dargelegt und begründet[1]).)

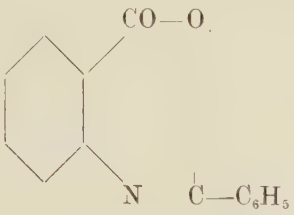
Die Reaktion liefert nun einen wertvollen Beitrag bezüglich der in den Arbeiten von Buhlmann und Einhorn, sowie von E. Bamberger und Demuth diskutierten Formel des Anthranils. Nach den vorliegenden Arbeiten befinden wir uns über die Konstitution der Base in einem anscheinend unlösbaren Widerspruch; einerseits ist die Beziehung zur Anthranilsäure durch den vorhergehenden Versuch in bestimmtester Weise nachgewiesen, woraus sich die Formel II ergibt, anderseits ist die Verbindung das Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds und soll als solches das Symbol I haben.

Von diesem läßt sich das Benzoylanthranil nicht ableiten. Da aber seine Bildung nach der bisherigen Darstellung aus Anthranil bei erhöhter Temperatur stattfindet, so kann man mit Hilfe einer Umlagerung, wobei der Wasserstoff an den Stickstoff



[1]) Ann. d. Chem. **332**, 286.

wandert und dann mit Benzoylchlorid in Reaktion tritt, den Vorgang zur Not erklären. Ferner hat A. Angeli[1]) für das Benzoylanthranil die Formel



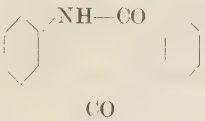
aufgestellt, welche ihm wahrscheinlicher zu sein scheint. Indessen wird durch die Ueberführbarkeit der Anthranilsäure in Benzoylanthranil die Gültigkeit dieses Symbols ganz unwahrscheinlich und ist auch durch nichts begründet[2]). Es erscheint hier vielmehr das Anthranil in seiner Eigenschaft als Anhydrid der Anthranilsäure. Wie die Base durch verdünnte Alkalien beim Erhitzen in die Säure verwandelt wird, so läßt sich diese auch durch Benzoylieren in das Benzoylderivat des Anthranils zurückverwandeln.

Diese Tatsachen bestimmten G. Heller zu folgender Anschauung[3]). Die Base besitzt eine Zwitternatur. Sie hat auch Aldehydcharakter und wird durch Eisenvitriol und Ammoniak leicht zu o-Aminobenzaldehyd reduziert, und zwar ist es nach den vorhin erwähnten Arbeiten der o-Hydroxylaminobenzaldehyd, von dem sich die Verbindung ableitet. Fragt man sich nun, ob denn nicht ein Symbol diesen beiden Charakteren gerecht wird, so ergibt sich, daß es das Symbol I nicht tut, denn mit Hilfe desselben läßt sich der Uebergang in Anthranilsäure nicht leicht erklären. Dagegen ist die Karbonimidformel mit beiden Beziehungen sehr wohl vereinbar, wie sich aus dem folgenden Schema ergibt:

---

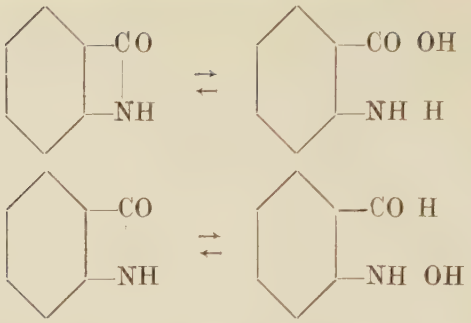
[1]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 270.

[2]) Auch die Formel



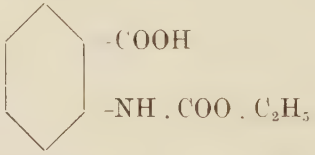
kommt nicht in Betracht, da sich die Substanz selbst bei 170° im Rohr durch Essigsäureanhydrid und Natriumazetat nicht azetylieren läßt.

[3]) Ann. d. Chem. **324**, 137 Anm.



Je nachdem, wie sich Wasser addiert oder abspaltet, beobachten wir die wechselseitige Umwandlung von Anthranil in Anthranilsäure oder von Anthranil in o-Hydroxylaminobenzaldehyd. Alle vier Uebergänge sind jetzt bekannt: der rückläufige der ersten Formel in der Benzoylierung, die beiden letzten bei dem Oxim.

Gleichzeitig mit G. Heller publizierten R. Anschütz und O. Schmidt[1]) Beobachtungen über Anthranilsäure und Anthranil. Sie stellten fest, daß die Base durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—150° in Azetanthranil übergeführt wird, welches zuerst von Bredt und Hof[2]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den sauren Karboxy-anthranilsäureäthylester



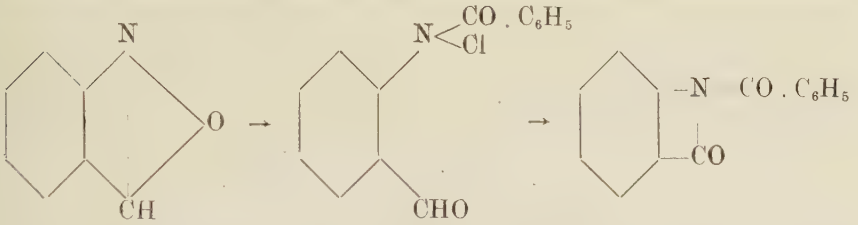
in der Siedehitze erhalten worden ist. Auch den Uebergang der Anthranilsäure in Benzoylanthranil beobachteten sie; indessen ist aus den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen (Einwirkung der Agentien auf dem Wasserbade und darauffolgende Destillation unter vermindertem Druck) nicht ersichtlich, ob die Bildung des Benzoylanthranils nicht sekundärer Art ist, zumal da sie fanden, daß die Azetanthranilsäure bei der Destillation in Azetanthranil übergeht.

Theoretische Folgerungen ziehen sie in der Ausdehnung, wie G. Heller, nicht aus diesen Beobachtungen; sie halten indessen die Laktamformel des Azetanthranils für die richtige und kommen durch die Bestimmung der Molekularrefraktion des Anthranils zu der Ansicht, daß dasselbe die Formel II habe.

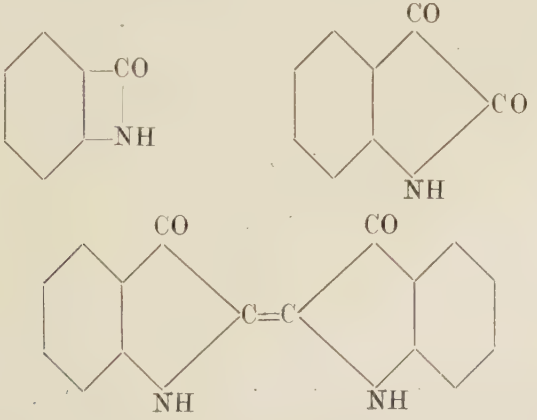
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3470.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 29.

Anfangs des Jahres 1903 bringt dann E. Bamberger[1]) neues Material zur Stütze des Symbols I, und er verbindet damit zugleich eine eingehende Kritik der Gründe für und wider das Symbol. Unter Besprechung der gegen die Formel I erhobenen Einwände sei zunächst seine ad III angeführte Erwiderung auf das von G. Heller beigebrachte Material angeführt.

Bamberger weist eine Konstitutionsanalogie zwischen Anthranil und Benzoylanthranil von der Hand, weil es zur Azylierung des Anthranils höherer Temperatur bedarf, und er glaubt aus der Tatsache, daß Anthranilsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur von Benzoylchlorid in Benzoylanthranil übergeführt werden kann, engere Beziehungen der letzteren Verbindung zur Anthranilsäure als zum Anthranil annehmen zu sollen. Die Bildung des Benzoylanthranils erklärt er folgendermaßen:



G. Heller[2]) hat dann auf die Aehnlichkeit des Anthranils mit dem Isatin hingewiesen und infolgedessen geprüft, wie dieses sich gegen Benzoylchlorid verhält. Der Versuch ergab, daß dasselbe ebenso schwer reagiert, wie Anthranil, indem es in N-Benzoylisatin übergeht. Ferner wurde das Verhalten des Indigos gegen Benzoylchlorid in Betracht gezogen. Eine Zusammenstellung der Formeln



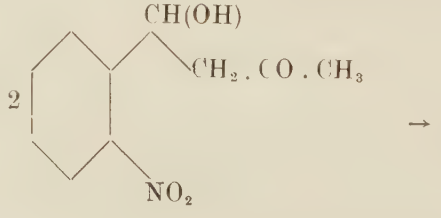
ergibt die Aehnlichkeit der drei Verbindungen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 819. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2762.

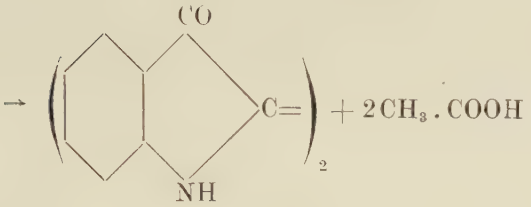
Auch hier erfolgt der Eintritt der Azylgruppe äußerst schwer, wobei zugleich eine Reduktion stattfindet, in welcher der primär gebildete Dibenzoylindigo in Dibenzoylindigweiß übergeht, welches dann noch zwei Benzoylgruppen aufnimmt.

Es ergibt sich somit, daß die schwere Reaktionsfähigkeit des Anthranils gegen Benzoylchlorid nicht auffallend ist, da sie sich bei ähnlich konstituierten Verbindungen wiederfindet[1]). (Liebermann[2]) hat gezeigt, daß Isatin auch in Pyridinlösung unter 0° von einem großen Ueberschuß an Benzoylchlorid azyliert wird. Dieser Versuch wurde auf Anthranil übertragen[3]), dabei aber nur 10 % der angewandten Base an Benzoylanthranil erhalten. In der Hauptsache entsteht ein komplexes amorphes Produkt mit 2.45 % Chlorgehalt, welches zum Benzoylanthranil in keiner einfachen Beziehung steht.) Ferner lassen sich alle Umsetzungen der Base vom Symbol II ungezwungen ableiten.

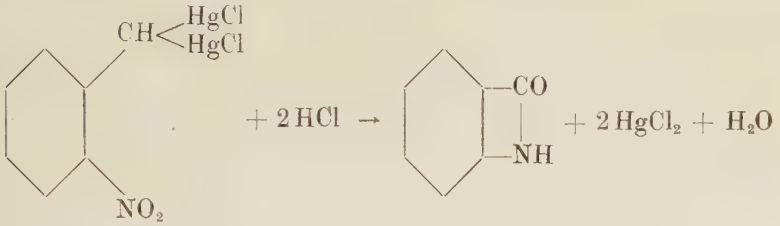
Bezüglich der übrigen Punkte der Argumentation Bambergers ist darauf hinzuweisen, daß es prinzipiell nicht zulässig ist, aus den Bildungsweisen des Anthranils seine Formel herzuleiten. Es ist eine namentlich für Ringsysteme, welche sich von o-disubstituierten Benzolkernen ableiten, in zahlreichen Fällen, besonders in der Indol- und Indigoreihe festgestellte Tatsache, daß die Konstitution derartiger Substanzen weniger nach ihrer Entstehung als nach ihrem chemischen Verhalten beurteilt werden muß; denn die Formel einer Verbindung ist nicht die mit ihren verschiedenen Bildungsweisen in engem Zusammenhange stehende graphische Darstellung dieser Herleitungen, sondern die Formulierung eines neuen Moleküls, welche die Eigenschaften desselben am besten ausdrückt. Bei der Bildung stabiler Moleküle pflegen bekanntlich manchmal die auffallendsten Umlagerungen einzutreten, so z. B. bei der Bildung von Indigo aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon oder bei der Umlagerung von N-Oxyisatin in Anthroxansäure[4]). Erstere Umsetzung, welche nach dem Schema verläuft:



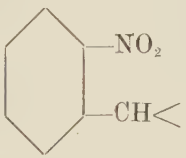
[1]) Vgl. auch H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4801 Anm.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2502.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 153, 167.
[4]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2345.



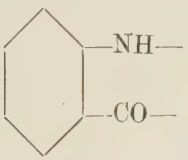
hat eine bemerkenswerte Aehnlichkeit mit der von Reissert[1]) angegebenen Bildungsweise des Anthranils aus o-Nitrobenzaldimerkurichlorid, welche in folgender Weise zu interpretieren ist:



Beide Reaktionen verlaufen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch unter etwas anderen Bedingungen, und in beiden Fällen findet dieselbe Wanderung von Sauerstoff und Wasserstoff statt. Da diese Art der Umlagerung sehr wichtig ist und für den vorliegenden Fall sich als gültig und ausschlaggebend erwiesen hat, so möge noch näher darauf eingegangen werden. Es ist durch eine Reihe von Beispielen bekannt, daß die Substanzen mit der Gruppierung



die Tendenz zur Bildung des Formelbildes



zeigen.

Zu der vorhin erwähnten Umformung bei der Bildung des Indigos aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon lassen sich noch folgende Bei-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4214.

spiele für die Entstehung dieses und anderer fünfgliedriger Ringe, wie Isatin, hinzufügen. Dabei sind auch solche Fälle angeführt, bei denen die Nitrogruppe schon eine partielle Aenderung erlitten hat, die Regel aber noch Gültigkeit besitzt.

A. Indigo.

Bildung durch Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Soda und Glykose. A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2260.

Beim Erhitzen von o-Nitrophenyloxyakrylsäure für sich oder mit Phenol. D.R.P. 11 857.

Durch Einwirkung von Alkali auf o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon. A. Baeyer und Drewsen, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2860.

α-Pyridyl-o-Nitrophenyllaktylketon gibt in alkoholischer Lösung mit Natronlauge Indigo. G. Engler und A. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4063.

Beim Behandeln von o-Nitrozinnamoylameisensäure mit Alkali. A. Baeyer und Drewsen, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2868.

Durch Einwirkung von Alkali auf cis-o-Nitrozinnamoylameisensäurephenylhydrazid. G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1925.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Methyl-o-nitrozinnamylketon mit alkoholischem Alkali und nach einiger Zeit mit Salzsäure. A. Baeyer und Drewsen, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2859.

Beim Erhitzen des Anhydrids der o-Nitrophenylmilchsäure mit Wasser oder Eisessig. Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2212.

Aus bromiertem o-Nitroazetophenon durch Einwirkung von Schwefelammonium. Gevekoht, Ann. d. Chem. **221**, 330.

Beim Behandeln von Di-o-nitrodiphenyldiazetylen mit Schwefelsäure, wobei Diisatogen entsteht, und Einwirkung von Schwefelammonium. A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 52.

Beim Stehen von Benzyliden-o-nitroazetophenon im Sonnenlicht. C. Engler und Dorant, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2499.

Aus N-Oxyindolkarbonsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure und Ammoniak. Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1046.

B. m-Dichlorindigo.

Aus 3-Chlor-2-Nitrophenylmilchsäuremethylketon mit verdünntem Alkali. Baeyer und Wirth, Ann. d. Chem. **284**, 156, ebenso Dibromindigo.

C. Tetrachlorindigo.

Aus Dichlor-o-nitrobenzaldehyd mit Azeton und Natronlauge. Gnehm, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 753.

D. Dimethoxyindigo.

Aus 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd mit Azeton und Natronlauge. Riecke, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2351.

E. Dimethylindigo.

Aus Nitrotoluylaldehyd mit Azeton und Natronlauge. D.R.P. 113 604.

F. Isatin.

Aus o-Nitrophenylpropiolsäure und Alkali beim Kochen. A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2259.

Beim Lösen von Isatogensäure in konzentrierter Schwefelsäure nach Zusatz von Wasser. A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1742.

Beim Auflösen von Isatogensäureester in Soda. A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 55.

Beim Erhitzen von o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Alkali. Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1038.

Salzsaures o-Dihydroxylaminomandelsäurenitril geht unter der Einwirkung von Wasser und Essigsäureanhydrid in N-Azetoxyisatin über. G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2342.

Salzsaures Hydroxylaminomandelsäurenitril geht unter gleichen Bedingungen in Isatin über. G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2342.

Analoges Verhalten der beiden Verbindungen gegen Propionsäureanhydrid. G. Heller und A. Sourlis, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 378.

Analoges Verhalten der beiden Verbindungen gegen Phenylhydrazin. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 375.

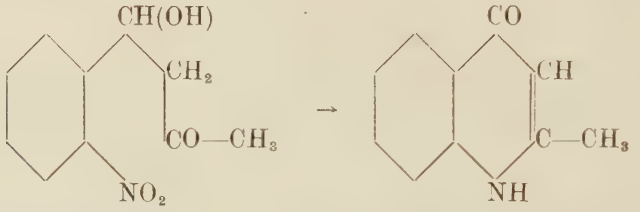
Ueberführung von N-Oxydioxindol und N-Azetoxydioxindol in Isatin. G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 474, 478.

G. Indoxyl.

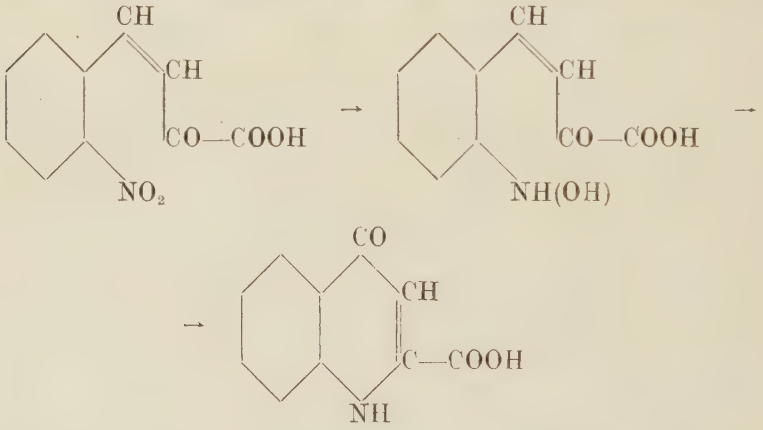
o-Nitrophenylazetylen gibt durch Erhitzen mit Ammoniumdisulfit eine Verbindung, die mit Zinkstaub und Ammoniak in Indoxyl übergeht. A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 56.

Es hat sich ferner gezeigt, daß bei der Bildung von stickstoffhaltigen Sechserringen, bei Chinolinderivaten, dieselbe Gesetzmäßigkeit unter Um-

ständen hervortritt; so haben G. Heller und Sourlis[1]) gefunden, daß bei vorsichtiger Reduktion von o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon γ-Ketohydrochinaldin sich bildet, welches die bevorzugte Gruppierung ebenfalls besitzt.



Ferner gibt o-Nitro-zimnamoylameisensäure bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak γ-Ketohydrochinaldin-α-karbonsäure[2]).



Da die Gesetzmäßigkeit somit für den Fünfer- und Sechserring Gültigkeit hat, so war es wahrscheinlich, daß auch bei dem Viererring, welcher also die erwähnte Gruppierung mit gegenseitiger Bindung der beiden orthoständigen Gruppen enthält, dieselbe Regel gilt. In der Tat zeigt sich, wie schon erwähnt ist (S. 339), bei der von Reissert gefundenen Bildung des Anthranils aus o-Nitrobenzaldimerkurichlorid, daß dieser Weg berücksichtigt werden muß.

Auch die Bildung von Dibromanthranilsäure aus o-Nitrotoluol und Brom und von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol und Alkali, sowie verwandte Reaktionen gehören hierher[3]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2693.
[2]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1923.
[3]) Siehe Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 532 Anm. 3.

Es ergibt sich somit die interessante Tatsache, daß die Reaktion, welche vom o-Nitrobenzaldehyd zum Anthranil führt, nicht nur, wie Bamberger annimmt, in Analogie zu setzen ist zur Reduktion des o-Nitroazetophenons (siehe S. 347), sondern sich auch in anderer Weise und vollkommener Durchsichtigkeit auf diesem zweiten Wege herleitet, und es folgt daraus, daß nur die Reaktionen der Substanz herangezogen werden dürfen, um zu entscheiden, welche Verhältnisse nun eigentlich bei der Bildung der Verbindung vorliegen, ob die Substanz dem Methylanthroxan analog konstituiert ist oder ob bei ihrer Entstehung die andere Gesetzmäßigkeit Gültigkeit gehabt hat.

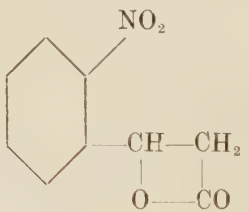
Was nun die Bambergerschen Argumente[1]) im speziellen betrifft, so weist er im ersten Abschnitt darauf hin, daß das Additionsprodukt von Anthranil und Hydroxylamin von ihm mit Sicherheit als Hydroxylaminobenzaldoxim erkannt worden sei und daß somit die nach Buhlmann und Einhorn[2]) dem anderen Anthranilsymbol entsprechende Formel zurückzuweisen sei. Es ist hierzu zu bemerken, daß die von diesen Forschern angestellte Ueberlegung nicht ganz ausreichend ist, denn in dem obigen Hellerschen Schema[3]) erscheint der latente basische und Aldehydcharakter vollkommen, sogar noch besser als im Symbole I, und es ist die Bambergersche Oximformel auch als zu Symbol II gehörig zu betrachten.

Hier möge noch folgender Einwand besprochen werden. Man kann sagen, es sei bisher noch nicht beobachtet worden, daß bei Laktamen Hydroxyl an die Iminogruppe trete, vielmehr erfolge die Aufspaltung unter Bildung von Aminokarbonsäuren. Wenn wir von den Laktamen der Fettreihe, dem Pyrrolidon und Piperidon absehen, da die Einwirkung des Hydroxylamins und anderer in Betracht kommender Agentien hier nicht studiert ist, kommen von bizyklischen Verbindungen allenfalls das Karbostyril, hauptsächlich aber Oxindol, Isatin und Dioxindol in Frage. Hier sind nun die Spannungsverhältnisse der Ringsysteme von maßgebender Bedeutung. Während das Laktim der o-Aminozimtsäure gegen alle spaltenden Agentien außerordentlich beständig ist, wird Oxindol von Barytwasser bei 140°, Isatin dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur von Alkali unter Bildung von Aminosäuren gespalten, während Dioxindol in der Mitte zwischen den zuletzt genannten Verbindungen steht. Dagegen sind die Substanzen gegen andere Agentien sehr resi-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 819.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3788.
[3]) Seite 336.

stent. Ueber das Verhalten des Oxindols liegen nur einige Beobachtungen vor. Beim Isatin reagiert Phenylhydrazin und Hydroxylamin in normaler Weise, aber mit der entfernter liegenden β-Ketongruppe, und vom Dioxindol hat G. Heller[1]) gezeigt, daß die α-Ketongruppe ebenfalls nicht reagiert und Umsetzung erst eintritt, wenn der Luftsauerstoff Isatin regeneriert hat. Auch der Wasserstoff vermag das Isatin nur bis zur Bildung des Oxindols zu attackieren, während Anthranil dadurch leicht aufgespalten wird. Man muß demnach in der großen Spannung des viergliedrigen Ringes die Ursache der leichten Aufspaltung und der Additionsfähigkeit für die verschiedensten Atomgruppen sehen. Daß dann ebenso wie H_2 und CO_2 auch die Hydroxylgruppe an die aufklappende Iminogruppe treten kann, wird nicht mehr befremdlich erscheinen, nachdem bekannt geworden ist, daß Sulfomonopersäure die Bildung der Hydroxylamingruppe hervorrufen kann.

Auch der Umstand, daß Anthranilsäure sich nicht in Anthranil verwandeln läßt, kann nicht auffallen, da wir sehen, daß der Bildungsmechanismus viergliedriger Ringe von besonderen Schwingungserscheinungen abhängt, die unter Umständen sehr leicht zum Ringschluß führen, aber nicht immer auf anderem Wege hervorgerufen werden können. So entsteht nach Einhorn[2]) aus o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure durch Soda sehr leicht das Lakton der Nitrophenylmilchsäure;



es läßt sich aber nicht aus der fertigen Säure darstellen.

Diese Tatsache zeigt, daß eine Anhydrisierung einer Säure auch in alkalischer Lösung möglich ist, und sie kann gegenüber Carré[3]) angeführt werden, welcher bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf o-Nitrobenzylalkohol neben anderen Substanzen Anthranil erhielt und darin einen Beweis gegen die Karbonimidform sieht.

Absatz II der Bambergerschen Argumentation betrifft die Verkettung zwischen Hydroxylamin- und Aldehydgruppe, welche stets in anderen Fällen zu Verbindungen mit der Gruppe

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 948.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2209.
[3]) C. r. **140**, 664.

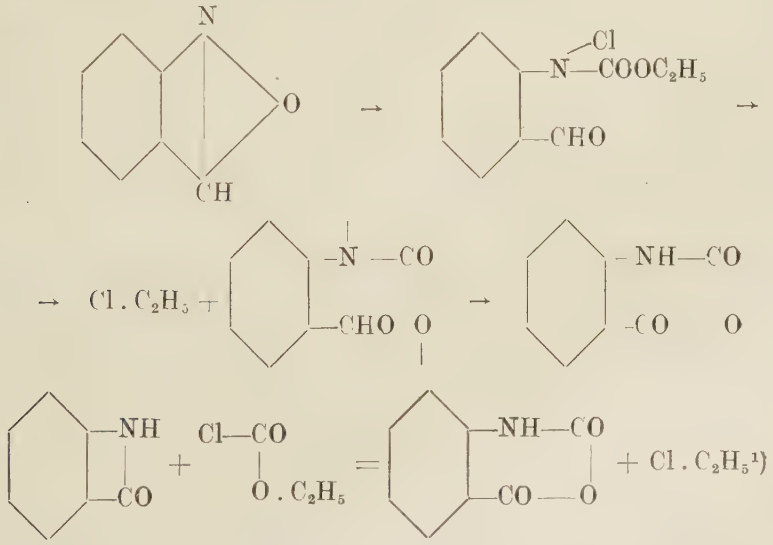
HC—N

O

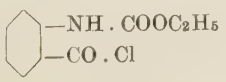
führt. Diese Verflechtung entspricht indessen nicht dem Verhalten des Anthranils, da dasselbe durch Erhitzen mit Säuren den Ring nicht aufspaltet, so daß das Karbonimidsymbol mit demselben Recht als Anhydridform des o-Hydroxylaminobenzaldehyds erscheint. Man beachte auch den Widerspruch, den die B a m b e r g e r sche Auffassung in sich trägt. Er sagt einerseits, daß man von einem solchen zyklischen Ringsystem größere Beständigkeit erwarten kann, und nimmt anderseits bei allen Reaktionen die primäre Aufspaltung des Anthranils an.

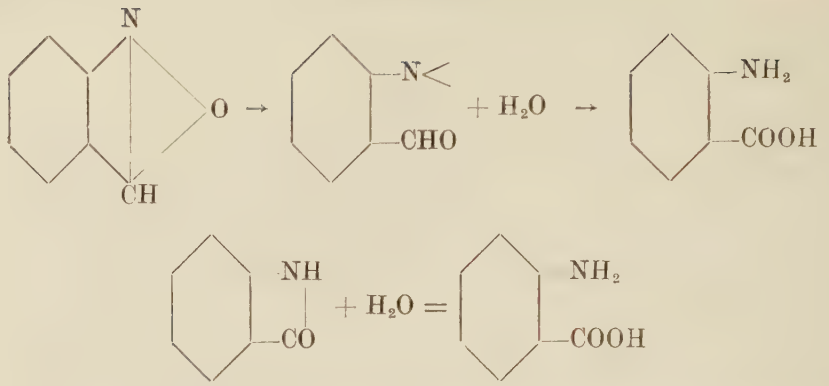
Bezüglich der an dritter Stelle noch erörterten Bildung der Isatosäure aus Anthranil ist zu bemerken, daß die verhältnismäßig recht komplizierte Umsetzung, welche nach B a m b e r g e r bei dieser Reaktion stattfindet, doch wohl einigermaßen gegen seine Formel spricht.

Der gleiche Grund gilt auch unter IV gegen die Aufspaltung des Anthranils zur Anthranilsäure nach dem Schema von B a m b e r g e r. Eine Gegenüberstellung der Erklärung beider Umsetzungen nach B a m b e r g e r und unter Zugrundelegung des Symboles II ergibt die Unwahrscheinlichkeit seiner Erklärung.



[1]) E. E r d m a n n (Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2162) nimmt an, daß sich zuerst ein Chlorid bildet





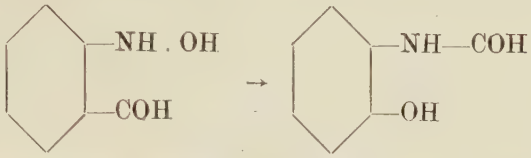
Punkt V betrifft die refraktometrische Untersuchung des Anthranils von R. Anschütz und Schmidt[1]) einerseits und von J. W. Brühl[2]) anderseits. Die Tatsache, daß die beiden Parteien die erhaltenen Zahlen in verschiedener Weise interpretieren, ergibt, daß diese Untersuchungsmethode für den vorliegenden Fall nicht ausschlaggebend sein kann. O. Schmidt ist später den Brühlschen Ausführungen beigetreten[3]).

Betrachten wir nunmehr die Gründe, welche nach Bamberger von zwingender Beweiskraft für die Richtigkeit der Formel I sind und das andere Symbol ausschließen. An erster Stelle weist er auf die enge Beziehung des Oxims des o-Hydroxylaminobenzaldehyds zum Anthranil hin, wodurch dieses als Anhydrid jenes Aldehydes erscheine. Dieser Zusammenhang ist von Bamberger dann in sehr eleganter Weise experimentell bewiesen worden, einerseits durch Ueberführung des o-Aminobenzaldehyds durch die Hydroxylaminverbindung hindurch in das Anthranil[4]), anderseits durch vorsichtige Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds[5]), wobei sich die Anwesenheit des Zwischenproduktes durch seine Reaktionen verrät. Aber aus den oben angeführten Gründen beweist diese Synthese nichts für die Konstitution der in Frage stehenden Verbindung; denn einerseits erscheint das Symbol II als wahres Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds, anderseits sind nur die Reaktionen der Base für die Beurteilung ihrer Konstitution maßgebend.

Wie groß übrigens die Atomverschiebungen bei dieser Reaktion sein können, ergibt sich daraus, daß bei der angeführten Oxydation des

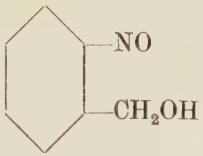
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 824, 2465; Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 539.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3637, 4294; Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 507.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 200.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 831.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3653.

o-Aminobenzaldehyds mit Sulfomonopersäure durch Umlagerung auch Formyl-o-aminophenol entsteht,



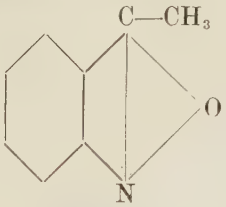
und zwar in einer dem gebildeten Anthranil annähernd gleichen Menge, bei Anwendung von Sulfomonopersäure und Magnesiumkarbonat sogar in bedeutend überwiegender Menge.

Auch die Bildung von Anthranil aus o-Nitrosobenzylalkohol[1]) (Absatz V),

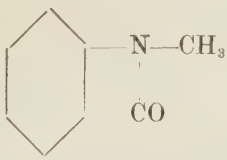


welche beim Kochen mit Wasser in einer Ausbeute von 40 % erfolgt, beweist nichts; im Gegenteil sollte man für das Symbol I eine höhere Ausbeute erwarten.

Punkt II erscheint wichtiger; er betrifft die Reduktion des o-Nitroazetophenons[2]). Dieselbe verläuft ganz analog der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds und liefert eine Verbindung, welche in ihren Eigenschaften manche Aehnlichkeiten mit Anthranil zeigt. Dies trifft aber nur bezüglich des Geruches zu, sowie einiger Eigenschaften, die den meisten Basen gemeinsam sind. Es scheint das aber der hauptsächlichste Grund zu sein, welcher Bamberger zur Verteidigung der Friedländer-Schreiberschen Anthranilformel bestimmt hat. Das Reduktionsprodukt, von Bamberger Methylanthranil genannt, muß in Anlehnung an die Literatur Methylanthroxan heißen, im Gegensatz zum eigentlichen N-Methylanthranil, das bisher nicht isoliert werden konnte.



Methylanthroxan.

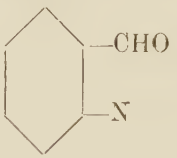


N-Methylanthranil.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 839.

[2]) R. Camps, Arch. f. Pharm. **240**, 423; E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1611.

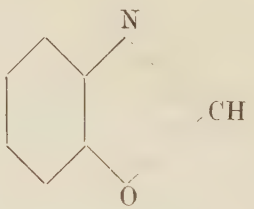
Tatsächlich ist eine große Verschiedenheit im Verhalten des Methylanthroxans und Anthranils zu konstatieren. So reagiert jene Substanz nicht mit Chlorkohlensäureester und Phenylhydrazin, was einigermaßen auffällt, wenn man die Eigenschaften in Betracht zieht, welche nach Bamberger dem Symbol I zukommen. Wenn dieses in der Weise reagiert, daß zuerst Oeffnung des Ringes nach dem Schema



erfolgt, könnte man erwarten, daß es beim Methylhomologen auch geschehen sollte. Dabei soll natürlich eine allenfallsige Festigung des Ringes infolge des Ersatzes von H durch CH_3 nicht außer acht gelassen werden; wie später angeführt wird, ist diese Stabilisierung aber bei anderen Reaktionen nicht vorhanden (S. 358). Dagegen wird das verschiedene Verhalten mit Symbol II natürlich sofort erklärt.

Mit Benzoylchlorid reagiert Methylanthroxan bei 140—150°, wobei in geringer Menge ein roter Farbstoff entsteht, der nicht näher untersucht worden ist[1]).

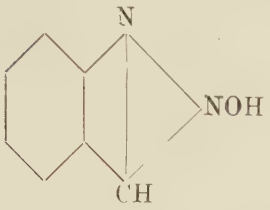
Absatz III der Bamberger schen Begründung seiner Formulierung weist auf die Analogie der Eigenschaften des Benzoxazols von der Formel



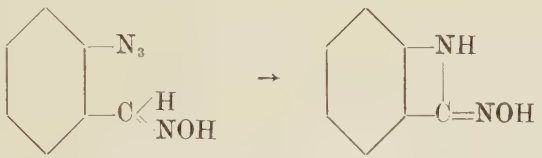
mit Anthranil hin und leitet hieraus die Berechtigung des einige Aehnlichkeit in der Formulierung zeigenden Symbols I ab. Die Analogie in dem Verhalten der beiden Substanzen ist aber keine sehr große, und sie geht kaum über gewisse, allen schwach basischen, bizyklischen Verbindungen gemeinsame Eigenschaften hinaus.

Ad IV wird darauf hingewiesen, daß o-Azidobenzaldehyd in Anthranil und das entsprechende Oxim in N-Oxyindazol

[1]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 170.



übergeführt werden kann. Letztere Verbindung wird von B a m b e r g e r als das Oxim des Anthranils betrachtet. Ist dies der Fall, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Umformung in folgender Weise vor sich geht:



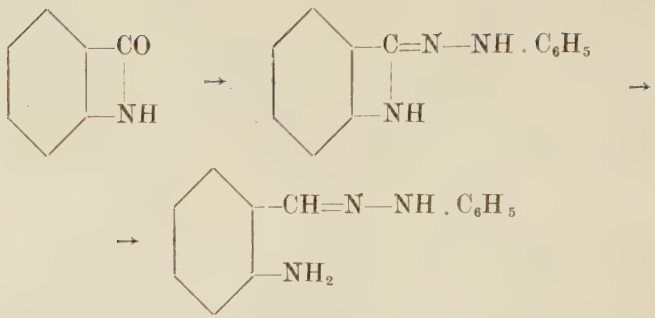
Das Verhalten der Substanz spricht nicht gegen diese Annahme, und es fehlt eine Angabe über die Einwirkung von Säuren in der Hitze; auch könnte die als Nitroso-N-Oxyindazol[1]) beschriebene Verbindung, das zugehörige Nitrosamin sein.

Man wird erwarten können, daß Anthraniloxim von obiger Formulierung bei der Reduktion ebenfalls in Indazol übergeht, wie sich Aehnliches bei dem später zu besprechenden Bisanthranil gezeigt hat.

Aus dem gleichen Grunde kann aber auch die N-Oxyindazolformel richtig sein; jedenfalls beweist sie nichts Entscheidendes für die Konstitution des Anthranils. Inzwischen ist von B a m b e r g e r angegeben worden, daß die Substanz beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gar keinen Geruch nach Anthranil entwickelt[2]); dadurch erhält die Indazolformel einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

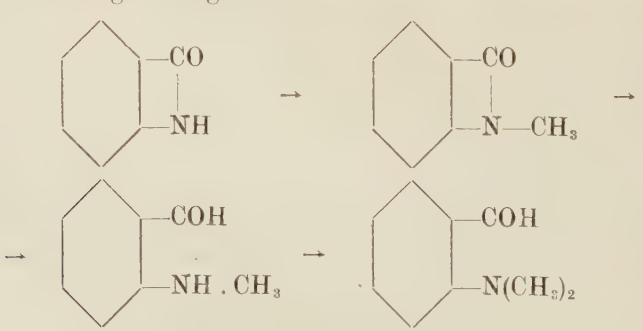
G. H e l l e r[3]) hat dann einen Beweis für die Anwesenheit der Ketongruppe im Anthranil durch den Nachweis erbracht, daß beim Stehen von Anthranil mit Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur sich allmählich o-Aminobenzaldehydphenylhydrazon bildet, eine Reaktion, welche folgendermaßen zu erklären ist:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1894.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1675 Anm.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4182, 4184



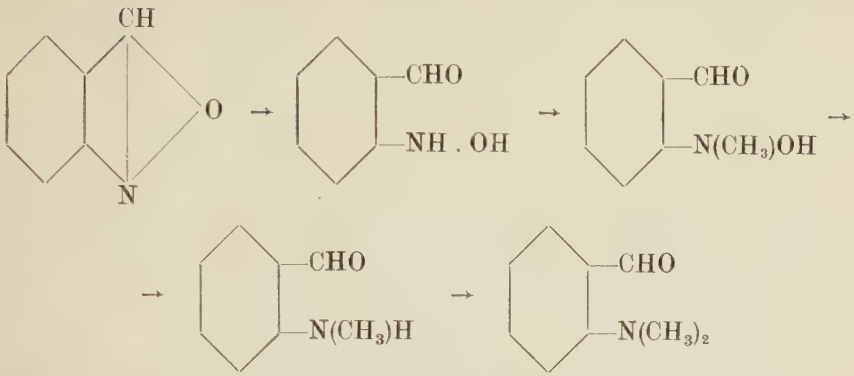
Das primäre Reaktionsprodukt scheint nicht beständig zu sein, sondern nimmt zwei Atome Wasserstoff auf. Ein Beweis, daß die Reaktion in dieser Weise und nicht etwa umgekehrt unter primärer Wasserstoffaufnahme erfolgt, liegt darin, daß bei der Einwirkung von Eisessig und Phenylhydrazin auf Anthranil nach Buhlmann und Einhorn nur ein Additionsprodukt sich bildet, wobei ziemlich starke Erwärmung erfolgt, und daß beim kurzen Erhitzen auf dem Wasserbade von Anthranil mit Hydrazinhydrat in wenig absolutem Alkohol nach denselben Autoren ebenfalls nur ein Additionsprodukt sich bildet. Aus diesem Grunde ist es nicht wahrscheinlich, daß Phenylhydrazin allein in der Kälte primär eine Reduktion zu o-Aminobenzaldehyd bewirkt.

Die Anwesenheit der Imidogruppe folgt daraus, daß die Base sich bei gewöhnlicher Temperatur mittels Dimethylsulfat methylieren läßt[1]). Hier ist eigentümlicherweise das primär entstehende N-Methylanthranil nicht beständig, sondern nimmt in einer noch nicht erklärten Reaktion Wasserstoff auf, worauf dann weitere Methylierung stattfindet. Der Verlauf der Umsetzung ist folgender:

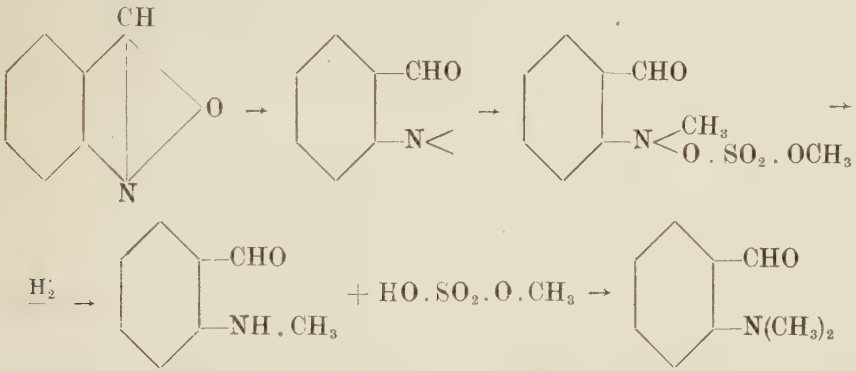


E. Bamberger erklärte dagegen die Reaktion folgendermaßen:

[1]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4182, 4185; E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 966; G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **70**, 516.

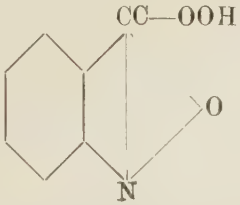


Diese Auffassung kann schon deshalb nicht richtig sein, weil die Umsetzung bei Ausschluß von Wasser vor sich geht, und die Interpretation wurde infolge dieses Hinweises später von Bamberger wie folgt abgeändert[1]):



Diese Annahme ist willkürlich, da nicht einzusehen ist, warum Anthranil in der Anthroxanform nicht vorwiegend Ammoniumverbindung bilden soll. Bei Methylanthroxan ist das der Fall[2]).

Gegen die Anthroxanformel spricht auch die Tatsache, daß Anthroxansäure

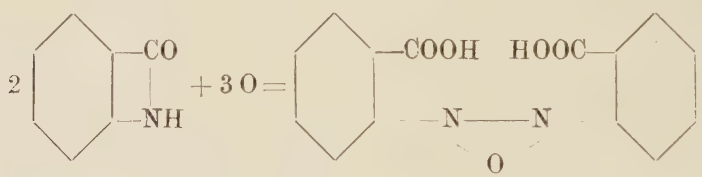


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1648 Anm.
[2]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77** 170.

beim Erhitzen mit Wasser auf 150° nur Spuren (0,25 %) Anthranil[1]) gibt und in der Hauptsache (35 %) Anilin, während Anthranil unter gleichen Bedingungen kein Anilin gibt (siehe S. 383).

Ein Beweis für die Strukturverschiedenheit von Anthranil und Methylanthroxan wird ferner durch das völlig anders geartete Verhalten der beiden Substanzen gegen saure Bichromatlösung gebracht[2]). Die Oxydation des Anthranils erfolgt gegen 75° und führt zu einer Substanz, welche sich als o-Azoxybenzoesäure hat identifizieren lassen. Die Reaktion ist nicht so sehr auffällig, wie es zunächst erscheint, da Azoxyverbindungen bei der Oxydation sowohl von Aminoverbindungen[3]), wie Hydrazokörpern[4]), als auch von Hydroxylaminverbindungen erhalten worden sind[5]).

E. Bamberger[6]) hat ferner gezeigt, daß bei der Oxydation des o-Aminobenzaldehyds mit Sulfomonopersäure und Magnesiumkarbonat o-Azoxybenzoesäure in geringer Menge entsteht; da gleichzeitig auch Anthranil in beträchtlicher Ausbeute sich bildet, so ist auch hier jedenfalls die Azoxyverbindung aus dem Anthranil entstanden und demnach der Vorgang in folgender Weise zu erklären:



Zur näheren Charakterisierung wurde die Säure mittels Dimethylsulfat in den Ester verwandelt, welcher im Gegensatz zur Literaturangabe farblos ist.

Beim Methylanthroxan dagegen verläuft die Oxydation bei etwas niedrigerer Temperatur und führt zu einer Nitrosoverbindung, deren Bildung sich in folgender Weise ungezwungen ergibt:

---

[1]) E. Bamberger, Journ. f. pr. Chem. **81**, 254; G. Heller, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. W. **72**, 51; C. 1910, II, 975.

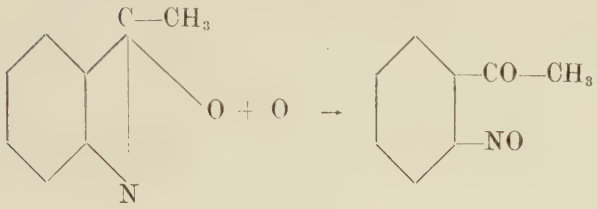
[2]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 160, 164.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 420.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 557.

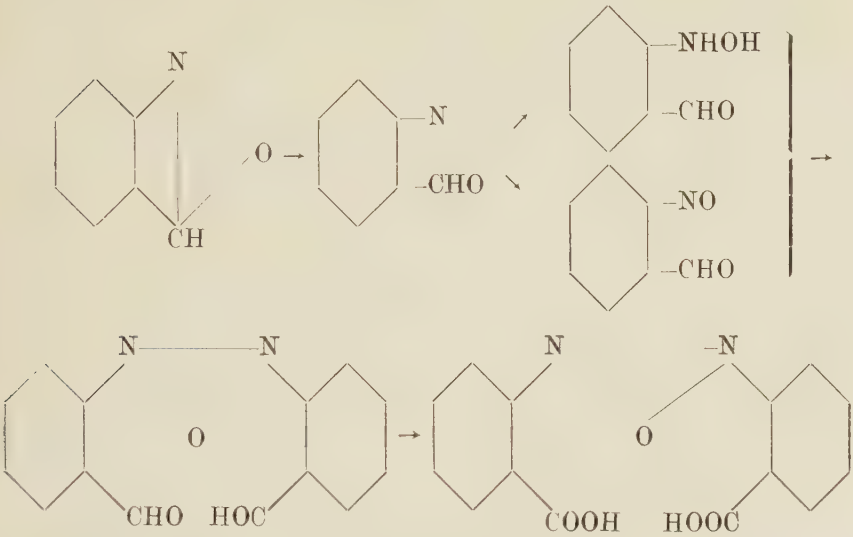
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 119.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2048.



Die Substanz zeigte die charakteristische grüne Lösungsfarbe der Nitrosoverbindungen und ließ sich durch Reduktion in Methylanthroxan zurückverwandeln. Beim Anthranil findet die Bildung einer Nitrosoverbindung unter diesen Bedingungen nicht in nachweisbarem Maße statt.

Die Erklärung dieser Tatsachen findet nicht die Billigung E. Bambergers[1]). Er interpretiert die Oxydation des Anthranils folgendermaßen:



Diese Auffassung findet eine scheinbare Stütze in der Tatsache, daß E. Bamberger und Fodor[2]) durch Oxydation von Anthranil mit 2 n Schwefelsäure und Kaliumpermanganat bei 0° o-Nitrosobenzaldehyd erhielten. Die von G. Heller eingehaltenen Versuchsbedingungen sind aber so sehr verschieden — 75° und saure Bichromatlösung —, daß ein Vergleich nicht zulässig ist, zumal da unter den von den genannten Forschern gewählten Oxydationsverhältnissen bei Anwendung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1671.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3333.

von mehr Kaliumpermanganat o-Azoxybenzoesäure nicht nachweisbar war, vielmehr o-Nitrobenzaldehyd entsteht. Entscheidend ist dann aber die Tatsache, daß nach den Beobachtungen E. Bambergers [1]) selbst aus o-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig und Chromsäure, also unter sehr ähnlichen Bedingungen nicht o-Azoxybenzoesäure, sondern o-Azobenzoesäure entsteht, was ihm bei Niederschrift der Formeln wohl nicht mehr im Gedächtnis war.

Für diese merkwürdige Umsetzung hat E. Bamberger die Erklärung vermutet, daß sich der o-Azoxybenzaldehyd vielleicht zuerst zur o-Aldehydoazo-o-benzoesäure isomerisiere, worauf dann die Oxydation zu Azobenzoesäure erfolgt. Bezüglich der richtigen Erklärung siehe S. 371.

Hier sei nur darauf hingewiesen, daß o-Azoxybenzaldehyd unter den Versuchsbedingungen sich in Bisanthranil und Indazolylbenzoesäure bzw. Lakton umlagert, welches bei dem Versuche auch von Bamberger gefunden wurde, von denen dann das Erstgenannte glatt zu o-Azobenzoesäure sich weiter oxydiert. Da aber diese Verbindung in dem Oxydationsprodukte des Anthranils nicht nachgewiesen wurde, so kann auch der Verlauf der Umsetzung nicht in der von E. Bamberger angenommenen Weise erfolgen.

Besser zur Erklärung zu verwerten wäre die Tatsache, daß Anthranilsäure bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure [2]) Nitrosobenzoesäure gibt; da aber Anthranil unter den Versuchsbedingungen nicht zu Anthranilsäure aufgespalten wird, reicht man auch hiermit nicht aus.

Auch die Bemerkung E. Bambergers: „Die von Herrn Heller selbst festgestellte Tatsache, daß auch Methylanthranil — bei Verwendung von Permanganat — zu Azoxybenzoesäure oxydiert wird, hätte ihn wohl auf die Vermutung bringen können, daß der Oxydationsverlauf nicht gegen die Homologie der Basen angeführt werden darf", ist nicht stichhaltig, da G. Heller ausdrücklich angegeben hat [3]), daß beim Erhitzen von o-Nitrosoazetophenon mit Alkali sich Azoxyazetophenon bildet, nach bekannter Reaktion der Nitrosoverbindungen. Hieraus kann aber bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat natürlich nichts anderes entstehen als Azoxybenzoesäure.

Wenn so die Eigenschaften des Anthranils ziemlich auffällige und zum Teil recht merkwürdige sind, so darf man doch nicht vergessen, daß auch andere Laktame, namentlich das am nächsten stehende

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4269.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3651.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 167.

Isatin, manche Besonderheiten zeigen, die in der gegenseitigen Beeinflussung der NH- und CO-Gruppe begründet sind. So lassen sich beide Substanzen in essigsaurer Lösung nicht in Diazoaminoverbindungen überführen und auch im Isatin zeigt die der Iminogruppe benachbarte CO-Gruppe keine ausgesprochenen Ketonreaktionen mehr. Auch verbindet sich Anthranil nicht mit Blausäure, Isatin dagegen, aber diese Addition ist noch sehr locker und kann durch Erhitzen wieder gespalten werden[1]).

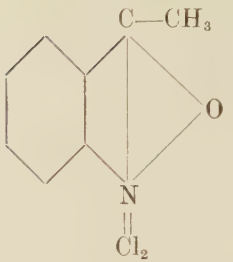
Nach den bisherigen Feststellungen darf somit, trotz der entgegenstehenden Ansicht E. Bambergers, angenommen werden, daß die Karbonimidformel für das Anthranil mindestens die gleiche Berechtigung hat, wie die Anthroxanformel. Mit dieser Ansicht stand G. Heller allerdings fast einsam da, denn fast alle Forscher, die über Anthranil gearbeitet oder ihre Ansicht geäußert hatten, waren der Anschauung E. Bambergers beigetreten, so Brühl, Freundler, Carré, Anschütz, Schröter, Zincke, Einhorn und Buhlmann, Reissert, Lahr, O. Schmidt, wie E. Bamberger mitteilte[2]); dazu kommen Mohr, Kliegl, Scholl, Angeli, Elbs und Lerch sowie verschiedene Lehrbücher.

In ein neues Stadium trat dann der Gegenstand, als G. Heller[3]) fand, daß bei Einwirkung von fein gepulvertem Natriumnitrit auf Anthranil in Salzsäure bei — 15 bis — 18° eine unbeständige Substanz entstand, welche von E. Bamberger sehr eingehend untersucht worden ist[4]). Es zeigte sich nämlich, daß bei der Reaktion die Konzentration der Salzsäure von Einfluß ist und daß Methylanthroxan nicht gleichartig reagiert, da E. Bamberger und Elger andere Reaktionsprodukte erhalten hatten[5]). Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die experimentellen Grundlagen:

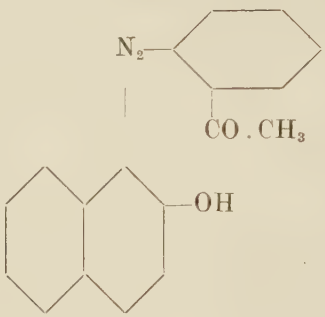
A. Aus 2,6 g Methylanthroxan wurden mit 39%iger Salzsäure und Nitrit 1,5 g Methylanthroxandichlorid

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 171; L. Kalb, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1463.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1649.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 161, 168.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1676.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1614, 1621.



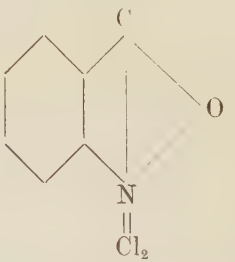
ferner nach Kupplung 2,2 g β-Naphtolazoazetophenon



erhalten.

B. Aus 2,6 g Methylanthroxan, 23%iger Salzsäure und Nitrit wurden erhalten 0,7 g Methylanthroxandichlorid neben 1,5 g Azofarbstoff[1]).

C. Aus 2,6 g Anthranil[2]), 39%iger Salzsäure und Nitrit entstehen 0,68 + 0,05 = 0,73 g Anthroxandichlorid,



ferner 0,33 g beständiger und 0,45 g unbeständiger Azofarbstoff. (Aus o-Aldehydo-Diazoniumchlorid.)

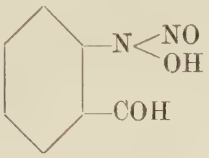
D. Aus 2,6 g Anthranil[3]), 23%iger Salzsäure und Nitrit entstehen 2,43 g Aldehydo-o-nitrosophenylhydroxylamin,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **80**, 326.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1703. Umgerechnet aus 2,3 g.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1690. Umgerechnet aus 3 g.



0,21 g Farbstoff. (Anthroxandichlorid kann nur in Spuren vorhanden gewesen sein.)

Wie man sieht, ist das Resultat für Methylanthroxan bei Anwendung von 39- oder 23%iger Salzsäure nicht wesentlich verschieden, nur die Menge der nicht gefaßten Nebenprodukte ist bei Anwendung der Säure von geringerer Konzentration größer. Es ergibt sich daraus die Strukturidentität der Substanz in starker oder schwächerer Salzsäure, was nicht weiter verwunderlich ist.

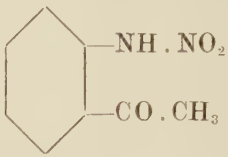
Bei Anthranil ist dagegen der Reaktionsverlauf mit der 23%igen Säure ein prinzipiell verschiedener, da hier die Bildung von Anthranildichlorid nahezu ganz wegfällt; dafür erscheint als Hauptprodukt das Aldehydo-o-nitrosophenylhydroxylamin. Ob dieses nur Zwischenprodukt für Diazoniumverbindungen ist, kommt für die Bedeutung der Reaktion nicht so sehr in Betracht, als der Umstand, daß Methylanthroxan dem Gemisch von 23%iger Salzsäure und Nitrit Chlor zu entnehmen vermag, Anthranil dagegen nur in Spuren. (Daß sich überhaupt in manchen Fällen geringe Mengen von Substanzen bilden, die von E. Bamberger als Beweis für die Homologie von Anthranil und Methylanthroxan herangezogen werden, beweist meines Erachtens nichts; denn es ist wahrscheinlich und wird im weiteren näher ausgeführt, daß beim Anthranil ein Gleichgewicht zweier Formen in Reaktion tritt oder auch vorwiegend eine Form, wobei aber das Gleichgewicht zugunsten dieser nicht so weit verschoben ist, daß nicht in geringer Menge Nebenreaktionen auftreten.)

Die Behauptung E. Bambergers, daß Salzsäure von 23% und Nitrit keine qualitativ nennenswerten Mengen Chlor bilden, kann nicht aufrecht erhalten werden, da sie eben durch die Tatsachen nach obiger Aufstellung widerlegt wird. Daß organische Stoffe infolge von Reaktionen anorganische Gleichgewichte zu verschieben vermögen, ist auch nicht ungewöhnlich, und es kann nicht auffallen, daß die eine Substanz (Anthranil) dem Salzsäure-Nitrit-Gemisch hauptsächlich salpetrige Säure entnimmt, die andere (Methylanthroxan) vorzugsweise Chlor.

Neuerdings erkennt E. Bamberger[1]) an, „daß das zur Nitrosierung des Methylanthranils benutzte Gemisch von Natriumnitrit und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 538.

Salzsäure teilweise chlorierend wirkt und einen erheblichen Teil des Methylanthranils in sein Dichlorid verwandelt". Er hat dann die Salzsäure durch 14,4%ige Schwefelsäure ersetzt, wobei aber die Reaktion einen anderen Verlauf nimmt und o-Azetophenylnitramin



bildet neben anderen Substanzen. Man sieht daraus, daß das Methylanthroxan mit verdünnten Säuren und Nitrit auch Neigung hat, den Ring zu öffnen, wie es sich schon bei der oben gegebenen Uebersicht unter B in der größeren Menge der Nebenprodukte ausdrückt.

Die Frage nach der Homologie von Anthranil und Methylanthroxan wurde von Herrn Kollegen Prof. Scheiber an den von G. Heller gelieferten Präparaten mittels der ultravioletten Absorption zu lösen versucht[1]). Die Messungen wurden mit einem Bunsen-Kirchhoffschen Spektroskop ausgeführt, dessen Optik aus Quarz-Flußspat-Achromaten bestand. Die Länge der Spektren war etwa 5 cm. Als Lichtquelle diente ein starker Eisenfunke, der bei 20 Sekunden Belichtungsdauer gute Bilder zu erzeugen erlaubte. Photographiert wurde mit Kolorplatten, entwickelt mit stets frisch bereitetem Adurolentwickler unter Zusatz von etwas Bromkalium. Das Ausmessen geschah mit Hilfe einer Standardplatte, wobei die Intensitätsdifferenzen des Eisenlichtes möglichst berücksichtigt wurden.

Zunächst wurde das Verhalten von Anthranil und Methylanthroxan in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Hexan) festgestellt (Fig. 1). Ein Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Absorptionskurven war kaum zu konstatieren. Ein Versuch, an Stelle der verdünnten Lösungen homogenes Anthranil zu benutzen, scheiterte an dessen allzu starker Absorption, weil die Herstellung der benötigten sehr dünnen Schichten, 0,001 mm und weniger, nicht gelang. Wohl aber wurde eine konzentrierte Hexanlösung, n/8,39, gemessen. Das Zusammenfallen der Kurven dieser und einer n/1000-Lösung beweist, daß Anthranil in diesem Lösungsmittel dem Beerschen Gesetz gehorcht, ein Zeichen für die Unabhängigkeit seines Molekularzustandes von der Verdünnung.

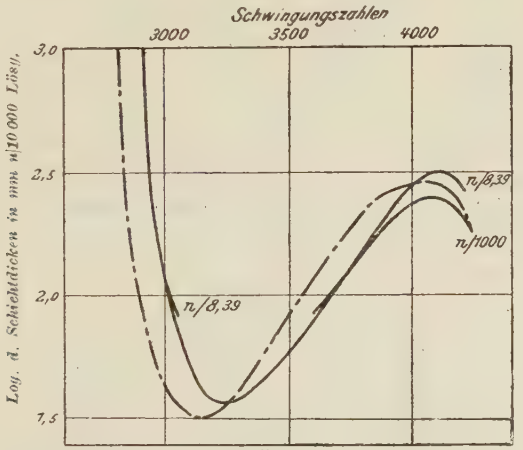
Wie man sieht, ist eine weitgehende Uebereinstimmung der Kurven

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2409.

vorhanden. Durch Zugabe von Salzsäure, selbst von 100 Aequivalenten, wird das Absorptionsvermögen alkoholischer Lösungen nicht beeinflußt. Ein anderes Verhalten zeigte sich aber bei Lösungen in wäßriger Salzsäure.

Zur Untersuchung der hierbei obwaltenden Verhältnisse wurde in folgender Weise verfahren. Abgewogene Mengen der beiden Basen wurden mittels 4,9%iger Salzsäure zu n/50 gelöst. Von diesen Urlösungen waren dann je 2,5 ccm auf 100 ccm zu verdünnen, damit die für die Untersuchung benötigte Konzentration n/2000 resultierte. Das Auffüllen geschah mit 4,9-, 24,5- und 39%iger Salzsäure, und die Absorptionsmessung wurde sofort angeschlossen. Die geringe Konzentrationsänderung gegen-

Fig. 1.



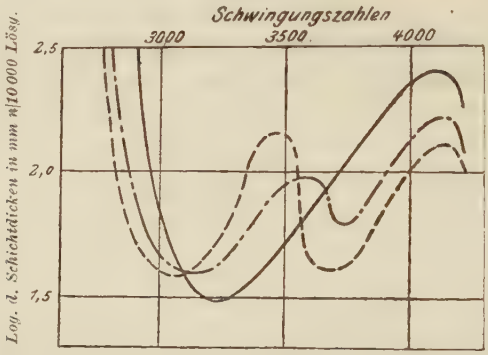
Anthranil in Alkohol, Äther, Hexan ——————
Methylanthroxan in Alkohol, Äther, Hexan — · — · —

über der von G. Heller angewandten 23%igen Säure kommt nicht in Betracht. In Fig. 2 und 3 sind die derart erhaltenen Versuchsergebnisse wiedergegeben.

Man sieht deutlich, daß der Charakter der Absorption bei beiden Basen durch die Konzentration der benutzten Säure in erheblichem Maße beeinflußt wird. Während aber in 4.9%iger Säure die Absorptionen beider Stoffe einander sehr ähnlich sind (obwohl beim Methylanthroxan schon eine kleine Andeutung einer zweiten Bande erkennbar ist), weisen sie in 24,5%iger Säure eine deutliche Verschiedenheit voneinander auf, die in 39%iger Säure wieder verschwunden ist. Es ergibt sich hieraus, daß die von G. Heller betonte Unterschiedlichkeit des Zustandes der beiden Basen in etwa 24%iger Salzsäure tatsächlich besteht und in 39%iger Säure auch wieder aufgehoben wird.

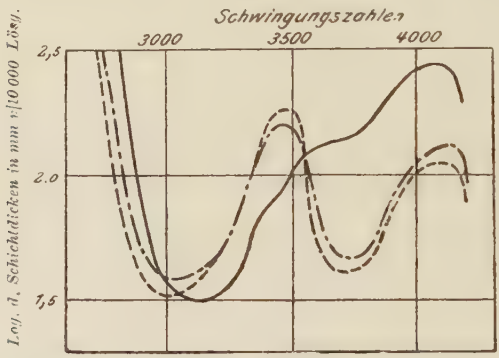
In den oben skizzierten Verhältnissen ändert sich auch nichts, wenn man die zur Untersuchung benötigten n/2000-Lösungen unter Benutzung von n/50-Urlösungen in 39%iger Salzsäure anfertigt. Selbst nach 8—10tägigem Stehen dieser Urlösungen ist das Absorptionsbild das gleiche geblieben. Es ist das ein Beweis für die große Beständigkeit

Fig. 2.



Anthranil
in 4,9%iger HCl ————, in 24,5%iger HCl — · — · —
in 39%iger HCl – – – – –, Urlösung n/50 in 4,9%iger HCl, frisch.

Fig. 3.



Methylanthroxan
in 4,9%iger HCl ————, in 24,5%iger HCl - — · — · —
in 39%iger HCl ———— · · · —, Urlösung n/50 in 4,9%iger HCl, frisch.

der Basen gegenüber Salzsäure und eine optische Bestätigung früherer Angaben.

Weiteres siehe am angegebenen Orte.

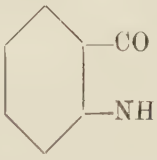
Aus den voranstehenden Versuchen von J. Scheiber ergibt sich als bemerkenswertes Ergebnis die durch den Verlauf der Kurven anschaulich gemachte Verschiedenheit des Zustandes von Anthranil und

Methylanthroxan in 23%iger Salzsäure, welche chemisch von G. Heller dargetan wurde.

Fig. 3 zeigt, daß Methylanthroxan in 24,5%iger wäßriger Salzsäure strukturidentisch ist mit der in der 39%igen Säure enthaltenen Verbindung. Damit nahezu identisch ist die Kurve des Anthranils in 39%iger Salzsäure (Fig. 2). Dem entspricht die Tatsache, daß Methylanthroxan und Anthranil in 39%iger Salzsäure und Nitrit die gleiche Reaktion erleiden (Addition von Chlor und Entstehung einer Diazoniumverbindung). Dagegen ist die Anthranilkurve in 24.5%iger Salzsäure erheblich verschieden. Damit in Einklang ist das Versuchsergebnis, daß Anthranil mit Natriumnitrit und 23%iger Salzsäure eine Nitrosohydroxylaminverbindung gibt, während Methylanthroxan in den beiden Säurekonzentrationen sich im wesentlichen gleich verhält.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Homologie von Anthranil und den Verbindungen der Anthroxanreihe durch eine Annäherungsformel auszudrücken ist. Während nun früher auf Grund von chemischen Versuchen angenommen wurde, daß Anthranil sich leichter durch Salzsäure beeinflussen lasse, als Methylanthroxan, haben die vorstehenden optischen Versuche das Gegenteil erwiesen.

Da nun aber von zwei Homologen die Wasserstoffverbindung beweglicher sein sollte, als die Methylverbindung, so dürfte die gerade umgekehrte Feststellung im vorliegenden Falle ein Hinweis darauf sein, daß das Anthranil der Hauptsache nach in einem begünstigteren Zustande vorhanden ist als das Methylanthroxan. Bei Stoffen mit einer Karbazoxygruppe ist aber der Säureamidtypus der bevorzugtere, wie der Verlauf der Beckmannschen Umlagerung bei solchen Stoffen beweist. (Vgl.[1]) auch die verschiedenen Fälle der Umlagerung von Anthroxanderivaten in solche mit der Gruppierung; siehe ferner S. 399.)



Die sonst nicht realisierbare Reversibilität der Reaktion kann bei Stoffen der hier diskutierten Art nicht überraschen. Es scheint also nicht unberechtigt zu sein, beim Anthranil mit einer Art Tautomerie zu rechnen, für welche die sonst bekannten Tautomeriefälle kein völliges Analogon bieten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4560.

Tautomerie ist beim Anthranil schon von O. Schmidt angenommen worden[1]). Allerdings entbehrte seine Ansicht früher noch der vollen experimentellen Stütze, auch scheint er sie selbst wieder geändert zu haben[2]); aber seine Darlegung möge angeführt werden, da sie dem Kerne der Verhältnisse nahekommt. Er sagt: „Wir müssen offenbar die beiden Anthranilformeln als chemisch gleichwertig betrachten. Die Azidylierungs- und Verseifungsreaktionen sind augenscheinlich besser bei Annahme der Formel II, die von Bamberger gefundenen Reaktionen besser bei Annahme von Formel I verständlich. Sind aber beide Formeln chemisch gleichberechtigt und drücken sie ein ähnliches Verhältnis aus, wie Keto- und Enolform, so ist ein Rückschluß aus der Konstitution eines Homologen auf die des Grundkörpers nicht mehr möglich. Denn während z. B. dem Azetylmalonester die Enolform zukommt, sind seine Homologen Ketoverbindungen."

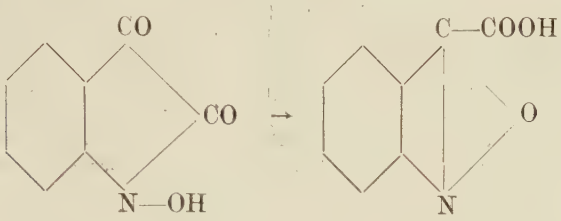
Darauf erwiderte Herr Bamberger, „daß Tautomerie in den Formeln II und III zum Ausdruck komme", und „wenn der methylhaltige Stoff (Methylanthroxan) nicht nur durch seine Zusammensetzung, sondern durch seine sämtlichen (chemischen, physikalischen, physiologischen) Eigenschaften der entsprechenden Wasserstoffverbindung auffallend ähnlich ist, wird man beide Substanzen als analog betrachten dürfen".

Bezüglich des ersten Punktes ist die Bambergersche Auffassung zu schablonenhaft. Man soll bekanntlich in der organischen Chemie keine zu großen Analogieschlüsse annehmen, und da das Anthranil gewissermaßen das erste Glied der analogen vier-, fünf- und sechsgliedrigen Laktamringe ist, muß man eine Abweichung von der Norm als möglich berücksichtigen. Bezüglich des zweiten Punktes haben sich, wie im vorstehenden hervorgehoben ist, bei den Experimentalarbeiten über die Base eben doch Unterschiede ergeben, die namentlich in dem eingangs des zweiten Teiles dieser Ausführungen angeführten Falle sehr groß sind (S. 355).

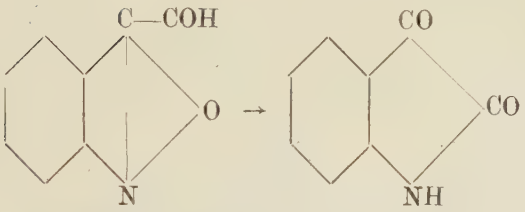
Für das Verständnis dieser Art von Tautomerie kann eine Tatsache angeführt werden, die mit dem wechselseitigen Uebergang von Anthranil in Anthroxan und umgekehrt Aehnlichkeit hat. Wie G. Heller fand[3]), wird N-Oxyisatin durch Alkali sehr leicht in Anthroxansäure umgelagert und ferner das Ringsystem des Anthroxans beim Aldehyd

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2467 Anm.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1649.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2345; Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3929.

(Anthroxanaldehyd) von n/1 NaOH bei Wasserbadtemperatur in Isatin[1]). Diese beiden Uebergänge, die durch die Symbole



und



ausgedrückt werden, zeigen einige Aehnlichkeit mit den Verhältnissen beim Anthranil.

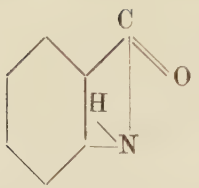
Die Karbonimidgruppierung des Isatins wird durch eine Aenderung am Stickstoffatom so beeinflußt, daß die Umlagerung eintritt. (Daß hier möglicherweise o-Hydroxylaminophenylglyoxylsäure Zwischenprodukt ist[2]), kann außer Betracht gelassen werden.) Ganz ähnlich wird durch die Wirkung der starken Salzsäure das Anthranil in Anthroxan umgelagert; wird dieser Einfluß auf die Iminogruppe aufgehoben, so bildet sich Anthranil zurück. Beim Anthroxanaldehyd ist aber gegenüber Alkali die Karbonimidform die beständigere.

Es ist nun wahrscheinlich, daß das Bestimmende für die Gemeinsamkeit der Kurven von Anthranil und Methylanthroxan in indifferenten Lösungsmitteln in der Tatsache liegt, daß bei beiden die Anordnung der Atome die gleiche ist und den Bindungen kein Einfluß auf die Absorption zukommt. Durch die Wirkung der Salzsäure würde dann das Methylanthroxan schneller als Anthranil in einen anderen Zustand übergeführt werden, der schematisch durch die Abwärtsneigung der Bindung des Stickstoffs am Benzolkern angedeutet ist, wobei derselbe Endzustand erreicht würde.

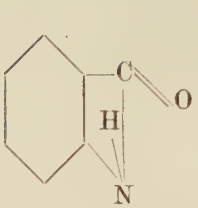
---

[1]) Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **62**, 56.

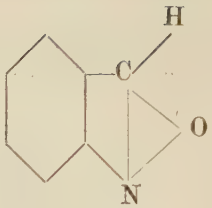
[2]) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 124.



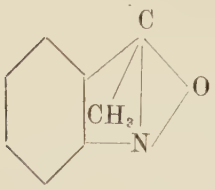
Anthranil in 4,9%iger



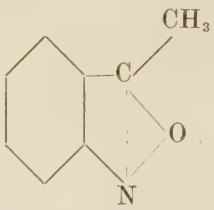
23%iger



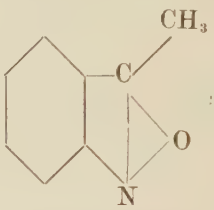
39%iger Salzsäure



Methylanthroxan in 4,9%iger

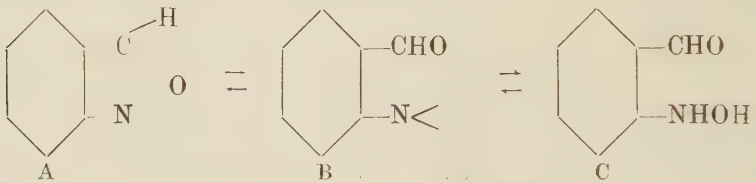


23%iger



39%iger Salzsäure

E. Bamberger hält in seiner letzten Publikation an folgender Hypothese fest[1]): „daß in einer Anthranillösung ein doppeltes Gleichgewicht besteht,



A B C

in welchem die Konzentration der Stoffe von B und C äußerst gering, praktisch gleich Null ist". Die Karbonimidformel hat also für ihn noch keine Berechtigung.

Das angeführte Schema ist aber kein Gleichgewichtsschema, sondern vielleicht ein Reaktionsschema, welches die Art und Weise dartun soll, wie die Base zur Wechselwirkung gelangt. Durch die optische Untersuchung wird aber bewiesen, daß in den verschieden konzentrierten salzsauren Lösungen etwas chemisch Verschiedenes vorliegt. Der Hydroxylaminobenzaldehyd (C) wird, wie Bamberger nachgewiesen hat, durch Säuren in Anthranil übergeführt, und die Formel B hat gar keine reale Bedeutung, kann also noch weniger optisch angezeigt werden:

Der Begriff des Gleichgewichts für den vorliegenden Fall deckt sich vielmehr mit dem, was wir aus neueren Arbeiten von Hantzsch,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 546.

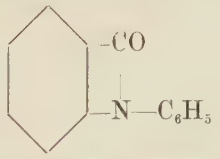
K. H. Meyer, Knorr u. a. wissen, daß bei Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen und verschiebbaren Bindungen, z. B. im Sinne von Keto- und Enolform, der jeweilige Zustand der Moleküle bei Lösungen und Reaktionen in der Art beeinflußt wird, daß ein gewisser Prozentsatz die eine Form, ein anderer die andere Form annimmt und sich als solche durch optische Untersuchung, Bromtitration bei bestimmten Körperklassen und Art der Reaktionsprodukte nachweisen läßt. Für derartige Substanzen sind auch die Bildungsweisen nicht mehr ausschlaggebend[1]), da z. B. eine Synthese, die zu einer einheitlichen Form führen sollte, bei der Nachprüfung der Substanz dasselbe Gleichgewicht aufweist oder die tautomere Form ergibt, wie sie eine Vergleichssubstanz unter denselben Bedingungen zeigt.

Von den beiden für das Anthranil in Betracht kommenden Gleichgewichtsformen ist die eine als Anthroxan (Formel I) bestimmt nachgewiesen (siehe S. 356).

Dafür, daß als zweite Form die des viergliedrigen Laktamringes (II) gültig ist, sprechen außer den zahlreichen im vorstehenden angeführten Gründen (siehe namentlich S. 339 ff.) noch die folgenden experimentellen Tatsachen. Für die Azylanthranile ließ sich das Vorhandensein des viergliedrigen Ringes mit aller Schärfe beweisen. Siehe den vierten Teil S. 400.

Ferner ist ein N-Benzylanthranil von P. Franco durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Toluollösung der Benzylanthranylsäure erhalten worden[2]).

Beweisend ist außerdem die Existenz des N-Phenylanthranils



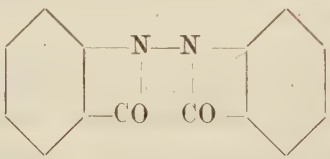
welches nach K. Drechsler[3]) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und o-Nitrobenzylchlorid entsteht und so zuerst von Moriz Freund[4]) erhalten worden ist. Dieselbe Substanz ist von Kliegl und Fehrle[5]) durch Reduktion von N-Oxyacridon gewonnen und als Acridol angesehen worden, was aber wegen Alkaliunlöslichkeit ausgeschlossen ist.

---

[1]) Siehe Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1287.
[2]) C. C. 1906, I, 1823.
[3]) Monatshefte **35**, 533.
[4]) Monatshefte **17**, 395.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 1629.

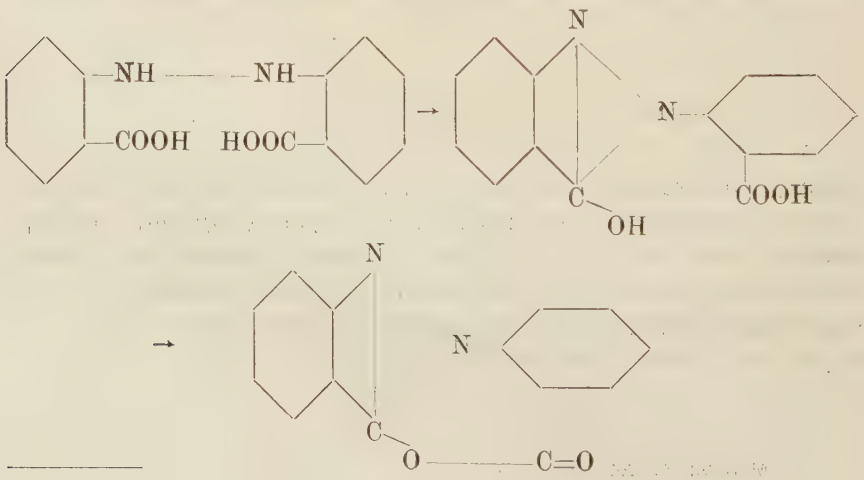
Die Verbindung bildet glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 169° und wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder 10%iger Essigsäure quantitativ in Acridon übergeführt, nicht glatt auch mit salpetriger Säure in der Wärme. Durch Zinkstaubdestillation oder Natriumamalgam entsteht Akridin. N-Phenylanthranil bildet eine goldgelbe Sublimatverbindung und ein blaßgelbes Chlorhydrat, welches leicht dissoziiert. Mineralsaure Lösungen zeigen eine grüne Fluoreszenz. Die verdienstvolle Arbeit von Drechsler ist unter Leitung von G. Goldschmiedt ausgeführt worden und sie ist bei der schweren Zugängigkeit des Materials leider noch unvollständig geblieben, namentlich in Bezug auf das Verhalten der Verbindung gegen Alkali.

Für das Anthranil selbst konnte der Nachweis des viergliedrigen Ringes neuerdings noch dadurch erbracht werden, daß es gelang, denselben in Form des Bisanthranils



festzulegen[1]), welches aus o-Hydrazobenzoesäure erhalten wurde.

Versuche aus der o-Hydrazobenzoesäure Wasser abzuspalten, hat Carré[2]) ausgeführt; er erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Indazolylbenzoesäurelakton und kommt bezüglich des Verlaufes der Reaktion zu dem Ergebnis, daß zuerst Indazolylbenzoesäure sich bildet, die dann durch nochmaligen Wasserverlust in ihr Lakton übergeht.

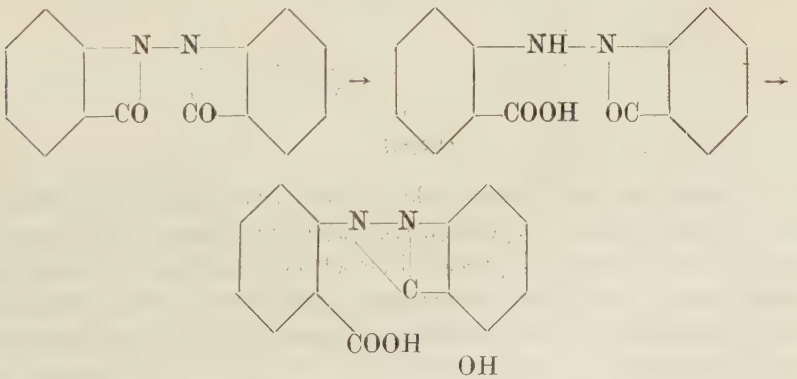


[1]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 525, 541, 545. [2]) C. r. **143**, 54.

Letzteres hatte (Carré[1]) früher schon aus o-Azobenzaldehyd-o-karbonsäure erhalten, wobei sich primär o-Hydrazobenzoesäure bilden soll.

Die Anhydrisierungsversuche wurden unter anderen Bedingungen aufgenommen, von der Erwägung ausgehend, daß durch Wasserabspaltung zunächst Bisanthranil entstehen könnte, und es fand sich auch, daß o-Hydrazobenzoesäure beim Erwärmen mit 3—4 Teilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur Lösung 2 Moleküle Wasser verliert und das gesuchte Bisanthranil liefert, welches beim Abkühlen in Eis auskristallisiert, allerdings in der Regel etwas Indazolylbenzoesäurelakton beigemengt enthält, von dem es sich nahezu vollständig durch Kristallisation trennen läßt. Bisanthranil ist in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen leicht löslich, ähnlich aber auch, wenngleich durchgängig schwerer, das Indazolylbenzoesäurelakton.

Mit der Festlegung des viergliedrigen Anthranilringes durch die Kondensation zum Bisanthranil werden die Eigenschaften und die Reaktionsfähigkeit des Systems in ähnlicher Weise herabgesetzt wie bei den Azylanthranilen, die auch nur wenige Umsetzungen zeigen. Die einzige charakteristische Reaktion derselben, die Umwandlung in Chinazolone ist nicht ausführbar. Hervorzuheben ist die sehr leichte Umwandelbarkeit in die Indazolylbenzoesäure und deren Lakton. Durch Behandlung mit Alkali bei Zimmertemperatur erfolgt schon allmählich Lösung und Bildung der ersteren Substanz, was vielleicht so zu erklären ist, daß zunächst 1 Molekül Wasser aufgenommen wird, wobei dann der Uebergang in den Indazolylkörper erfolgt.

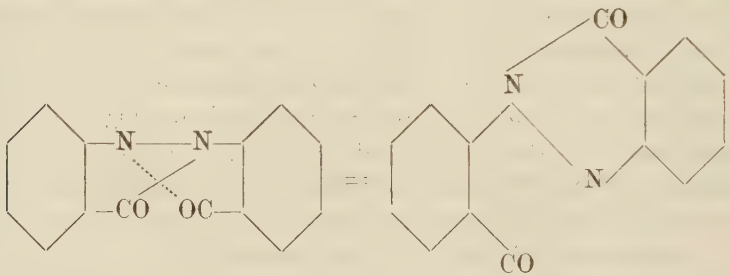


Ferner geht Bisanthranil schon bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend allmählich in das Lakton über, sofort beim Erhitzen über den

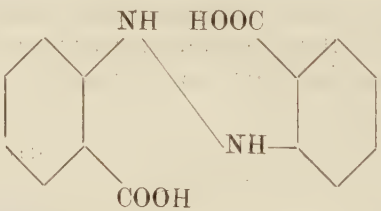
[1]) C. r. **140**, 663.

Schmelzpunkt, sowie bei der Einwirkung verschiedener Reagenzien. Charakteristisch ist der leichte Uebergang in o-Azobenzoesäure, welche sich unter der Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung bei 60—70° innerhalb ganz kurzer Zeit quantitativ ausscheidet. Indazolylbenzoesäure und das Lakton werden viel schwerer oxydiert, und selbst bei höherer Temperatur schreitet die Oxydation bei gleichen Konzentrationen nie so weit fort, daß es zur Abscheidung von Azobenzoesäure kommt.

Die Möglichkeit einer kreuzweisen Verknüpfung der beiden Molekülhälften bei der Wasserabspaltung aus Hydrazobenzoesäure sei kurz erwähnt. Die Substanz würde durch Drehung in folgendes Symbol übergehen:



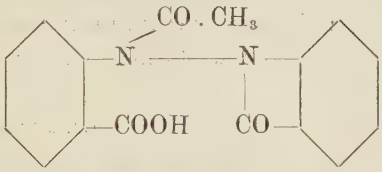
und könnte auch aus einer Hydrazobenzoesäure entstanden gedacht werden, deren eine Hälfte um 180° gedreht ist.



Dieser Verbindung wäre wohl eine sehr feste Fügung zuzuschreiben, und sie sollte andere Eigenschaften zeigen als Bisanthranil, denn das Symbol enthält einen doppelten Indazolring, welcher von Alkali nicht gelöst wird. Man kann daraus auch den Schluß ziehen, daß in der Hydrazobenzoesäure die freie Drehung zwischen den Stickstoffatomen infolge Anziehung der orthoständigen Imido- und Karboxylgruppen aufgehoben ist.

Für das Vorhandensein des doppelten Anthranilringes im Bisanthranil spricht auch die Bildungsweise, da unter gleichen Verhältnissen Oxalyl- und Malonyl-bis-anthranil sowie die einfachen Azylanthranile aus den zugehörigen Säuren entstehen.

Sehr interessant gestaltete sich die Aufarbeitung der Essigsäureanhydridmutterlauge von der Kondensation der o-Hydrazobenzoesäure. Läßt man dieses Filtrat mehrere Wochen stehen, so kristallisiert in der Regel eine Säure aus. Da sie aber nicht immer gleichmäßig rein war, wurde es als besser befunden, die Mutterlauge sofort durch Stehenlassen mit Wasser von überschüssigem Anhydrid zu befreien und die kristallisierte Säure durch rasches Ausziehen mit Sodalösung in der Kälte und Ansäuern zu isolieren. Sie läßt sich durch Lösen in 75%iger Essigsäure auf dem Wasserbade und Zusatz von Wasser in körnigen Aggregaten kristallisiert erhalten und schmilzt gegen 197° unter Aufschäumen, wobei sie in Indazolylbenzoesäurelakton übergeht. Die Substanz erwies sich als eine monoazetylierte Hydrazobenzoesäure, die ein Molekül Wasser abgespalten hat. Da die Verbindung beim kurzen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid reines Bisanthranil liefert, so kann die Formulierung nur so erfolgen, daß man für die eine Hälfte des Moleküls den Anthranilring als bereits geschlossen annimmt.



Es ist demnach Anthranilo-azetanthranilsäure. Eine andere Auffassung erscheint nicht möglich, da eine Indazolbildung durch Erhitzen nicht rückgängig gemacht werden kann. Die Reaktion ist sehr bemerkenswert und neu, da hier eine primäre Azetylierung unter Abspaltung von Essigsäure und Laktambildung wieder aufgehoben wird.

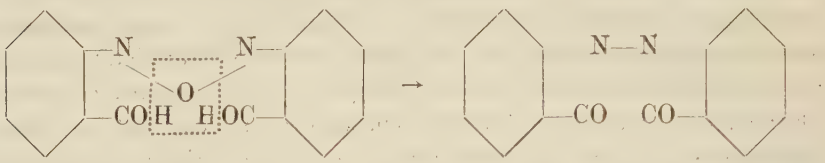
Bezüglich der Eigenschaften der Substanz ist besonders hervorzuheben, daß eine Rückverwandlung in o-Hydrazobenzoesäure anscheinend nur in sehr geringem Maße möglich ist. Durch verseifende Mittel wird stets Indazolylbenzoesäure und deren Lakton gebildet, wobei besonders die große Empfindlichkeit gegen Alkali auffällt, da schon durch längeres Stehen mit Sodalösung bei Zimmertemperatur sich neben einem braunen Farbstoff Indazolylbenzoesäure bildet; glatter erfolgt die Umwandlung mit freiem Alkali.

Es fand sich dann, daß E. Bamberger Bisanthranil schon in Händen gehabt, aber als solches nicht erkannt hat. Beim Erwärmen von 20 g o-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig[1]) erhielt er „11,3 g hellgelber

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1974.

feiner Nadeln — ein Gemisch von Indazolylbenzoesäure und ihrem Lakton —, schmelzen unvollständig bei etwa 180°, ein Teil fließt zu einem klaren Tropfen zusammen, ein anderer halbfester bleibt an der Wandung des Schmelzröhrchens haften; bei weiterem Erhitzen erstarrt die Masse wieder von oben nach unten, bis sie bei 276° ganz fest ist, und schmilzt schließlich klar bei 299—300° (Schmelzpunkt des Laktons)".

Die einfache Beziehung des o-Azoxybenzaldehyds zu Bisanthranil, wie sie durch folgenden Uebergang ausgedrückt ist,



scheint Herrn Bamberger entgangen zu sein, oder, da er für das Anthranil die Formel mit viergliedrigem Ring gar nicht mehr berücksichtigt, hält er auch die Existenz des Bisanthranils nicht für möglich: jedenfalls ist die Diskussion dieser Formel vollständig außer acht gelassen.

Ferner zeigt, wie Bamberger beobachtet hat, die Indazolylbenzoesäure beim Erhitzen keinen eigenen Schmelzpunkt, sondern verliert, ohne zu schmelzen, Wasser und geht dabei in das Lakton über. Es muß also offenbar dabei in irgend einem Zeitpunkte ein Gemisch von Säure und Lakton vorliegen; da dieses aber nicht schmilzt, so ist es unverständlich, wie nun das von ihm als Gemisch beider Substanzen angesehene Präparat gegen 180° zusammenfließt, also die ungewöhnliche Depression von 120° aufweist. Da ferner Indazolylbenzoesäure in verdünntem Alkali leicht löslich ist, so ist es befremdlich, warum Bamberger das angebliche Gemisch von Säure und Lakton zuerst $^1/_4$ Stunde lang und dann noch zweimal je $^1/_2$ Stunde mit Normalnatronlauge verreibt. Da Bisanthranil unter diesen Bedingungen in beträchtlicher Menge unter Bildung von Indazolylbenzoesäure in Lösung geht, so hinterbleibt natürlich fast reines Lakton, aber der Schluß ist unzulässig, daß in dem Produkt ein Gemisch der beiden Substanzen vorgelegen hat.

Wenn also Bamberger sagt[1]): „Zur Aufklärung dieser Verhältnisse bedurfte es keiner besonderen Versuche, denn die zuletzt genannten Stoffe erwiesen sich mit der von Freundler und von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1967.

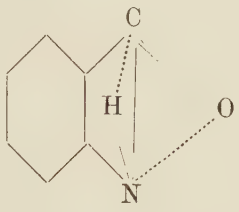
Carré dargestellten Indazolylbenzoesäure bzw. deren Lakton identisch", so ist er damit an einer Substanz, die für die Beurteilung der Konstitution des Anthranils von höchster Wichtigkeit ist, achtlos vorübergegangen.

Beim Nacharbeiten der Bamberger schen Angaben über die Anhydrisierung von o-Azoxybenzaldehyd mittels Eisessig ergab sich, daß in Wirklichkeit ein Gemisch von Bisanthranil mit Indazolylbenzoesäurelakton entsteht, aus dem durch Kristallisation sich nahezu reines Bisanthranil erhalten ließ, welches die glatte Ueberführbarkeit in Azobenzoesäure und alle anderen Eigenschaften der Substanz zeigte.

Man muß hiernach den Schluß ziehen, daß Bisanthranil auch bei der Oxydation des o-Azoxybenzaldehyds[1]) mit Eisessig und Chromsäure als Zwischenprodukt entsteht, wobei nicht Azoxy-, sondern Azobenzoesäure gebildet wird (vgl. S. 354).

Die Tatsache, daß trotz der leichten Entstehung und Stabilität der beiden Indazolylkörper doch noch Bisanthranil sowohl bei der Kondensation der o-Hydrazobenzoesäure und der Anthranilo-azetanthranilsäure als auch des o-Azoxybenzaldehyds gefaßt werden kann, spricht deutlich genug für die Bildungstendenz des Anthranillaktamringes, der also jetzt nicht nur in der Verknüpfung mit Azylen, sondern auch mit basischen und aromatischen Resten als existenzfähig, im ersten Falle sogar als sehr beständig erwiesen ist.

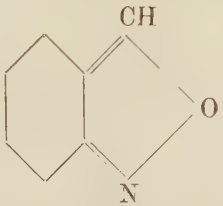
Will man auf Grund des vorliegenden Materials eine Formel für das Anthranil aufstellen, so könnte es nur eine Gleichgewichtsformel sein etwa folgender Art, worin



der Wechsel der Bindung durch die punktierten Linien angedeutet ist. Da aber diese Art der Formulierung zu Mißdeutungen Veranlassung geben kann, ist es für die gewöhnliche Symbolisierung einfacher, es bei der alten Karbonimidformel zu belassen und festzuhalten, daß die Base ein Gleichgewicht zwischen dieser und der Anthroxanformel bildet. Da-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4269.

gegen hat das von Angeli[1]) sowie Schröter und Eisleb[2]) vorgeschlagene Symbol



keine Berechtigung, da es den Analogien (Isatin und Anthroxanderivate) und auch den experimentellen Tatsachen nicht gerecht wird.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1664.
[2]) Ann. d. Chem. **367**, 159.

II. Teil.

Bildungsweisen des Anthranils.

1. Einfachste Entstehungsart und Darstellungsmethode[1]).

o-Nitrobenzaldehyd läßt sich mit Zinkstaub und Ammoniak, Zinkstaub und Salmiak oder Zinkstaub allein, ferner durch vorsichtige Reduktion mit Zinnchlorür, glatt durch Zinn und Eisessig in Anthranil überführen.

Ein Teil o-Nitrobenzaldehyd (man kann bis 30 g gut in einer Operation reduzieren) wird in 2—3 Teilen Eisessig gelöst und gekörntes Zinn allmählich zugegeben, nachdem man zweckmäßig zunächst auf dem Wasserbade erwärmt hat; die Einwirkung erfolgt heftig, so daß sich die Flüssigkeit ohne äußere Wärmezufuhr durch allmählichen Zusatz des Metalls im Kochen erhalten läßt. Nach Beendigung der Reaktion hält man noch einige Minuten unter Wärmezufuhr im Sieden, kühlt dann ab, gießt die Flüssigkeit in einen geräumigen Kolben und neutralisiert allmählich mit konzentrierter Sodalösung, oder besser man gibt etwas Wasser und dann feste Soda hinzu, um nicht so viel Flüssigkeit zu bekommen. Beim Destillieren mit Wasserdampf geht dann die Base als leicht flüchtiges, nur in dicken Schichten schwach gelbes Oel über. Dasselbe wird mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum destilliert.

Die chemisch reine Base wird vorteilhaft in der Weise dargestellt, daß man sie durch das Doppelsalz von der Formel $C_7H_5ON + HgCl_2$ führt. Man löst das Rohanthranil in wenig Alkohol und gibt die entsprechende Menge konzentrierter, heißer, alkoholischer Sublimatlösung zu. Die Masse erstarrt alsbald zu einem Kristallbrei, welcher nach dem Erkalten abgesogen und mit Alkohol und Aether ausgewaschen wird. Die Verbindung muß den Schmelzpunkt 178—178,5° (E. Bamberger[2])

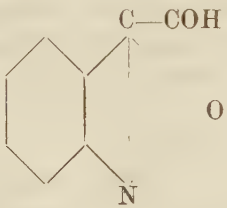
---

[1]) Friedländer und Henriques, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2105. Spätere Beobachtungen und Erfahrungen sind mit eingeflochten.

[2]) Alle Schmelzpunktsangaben E. Bambergers sind korrigiert.

zeigen, andernfalls dient eine Kristallisation aus verdünntem Weingeist zur weiteren Reinigung. Wird die Verbindung nun unter Zusatz von Chlorkalium von neuem der Wasserdampfdestillation unterworfen, so geht das Anthranil als farbloses Oel über, welches mit reinem Aether extrahiert wird und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels die Base in dem Zustande hinterläßt, wie er für das Studium der Reaktionen geeignet ist. Die ganz reine Substanz wird durch Destillation im Vakuum gewonnen. Bezüglich des Siedepunktes siehe S. 382.

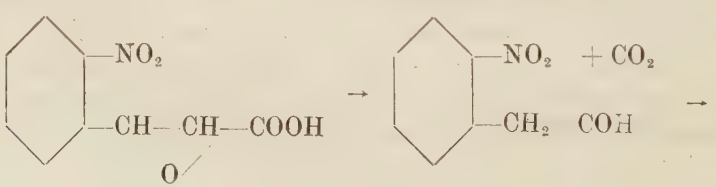
2. Anthranil bildet sich neben Anthroxanaldehyd



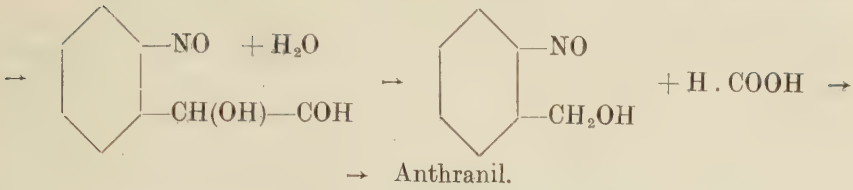
beim Destillieren von o-Nitrophenyl-oxyakrylsäure mit Wasserdampf oder besser durch Kochen mit Eisessig[1]).

Eine Lösung von o-Nitrophenyl-oxyakrylsäure im gleichen Gewicht Eisessig wird einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist, dann mit Wasser verdünnt, mit Kreide neutralisiert und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis das Uebergehende nach Zusatz von Ammoniak und Zinkstaub nicht mehr Rotfärbung zeigt. Der ätherische Auszug hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren eine mit Anthranil durchfeuchtete Kristallmasse von Anthroxanaldehyd, deren Gewicht etwa 10 % der angewandten Substanz beträgt.

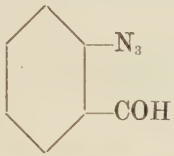
Die o-Nitrophenyl-oxyakrylsäure reagiert unter den Versuchsbedingungen wie o-Nitrophenylazetaldehyd. Für die Bildung des Anthranils gibt E. Bamberger[2]) folgende Erklärung:



[1]) Schillinger und Wleügel, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2222.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1660 Anm.



3. Azidobenzaldehyd



zerfällt bei zweistündigem Erhitzen mit 4 Teilen Wasser auf 110° oder beim halbstündigen trocknen Erhitzen auf 135°, dann 120° im wesentlichen unter Bildung von Anthranil[1]).

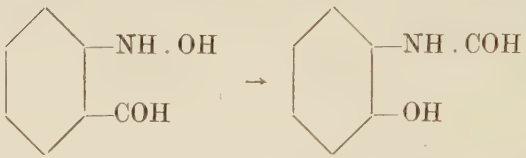
Analog verhalten sich 2,5-Dichlor-6-azidobenzaldehyd und 3,5-Dimethyl-6-azidobenzaldehyd. Ersterer wird mit Wasser durch dreistündiges Erhitzen bei 120—130°, letzterer mit der fünffachen Menge Wasser bei 110° nach einstündigem Erhitzen gespalten.

4. Aus o-Nitrosobenzylalkohol[2]). Anthranil bildet sich zu 40 % durch Kochen des o-Nitrosobenzylalkohols mit der 70fachen Menge Wasser neben 35 % o-Azoxybenzylalkohol; auch nach 6 Monate langem Aufbewahren zeigten die Kristalle des o-Nitrosobenzylalkohols Anthranilgeruch[3]).

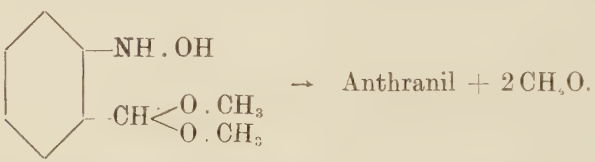
5. Durch Oxydation von o-Aminobenzaldehyd. Eine Lösung des Aldehydes in der 200fachen Menge Wasser wird 2 Stunden bei 0° mit einer neutralen Sulfomono-persäurelösung (1,5 Atom aktiven Sauerstoff enthaltend) stehen gelassen, wobei die Flüssigkeit sich rotbraun färbt. Erhalten wurden aus 82 g 25 g Anthranil, 23,2 g Formyl-o-aminophenol neben anderen Substanzen[4]).

[1]) E. Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3875.
[2]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 828, 839.
[3]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2055 Anm.
[4]) E. Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 829; E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2042.

Bei Gegenwart von Magnesia oder Magnesiumkarbonat verläuft die Reaktion noch etwas komplizierter; es bilden sich noch o-Nitrophenol, ferner o-Amidophenol und Ameisensäure durch Verseifung. ersteres wird dann weiter zu o-Nitrophenol oxydiert. Bei Anwesenheit von Magnesiumkarbonat entsteht außerdem noch o-Azoxybenzoesäure. Die Bildung des Formyl-aminophenols ist durch eine eigenartige Umlagerung primär entstandenen o-Hydroxylaminobenzaldehyds zu erklären.



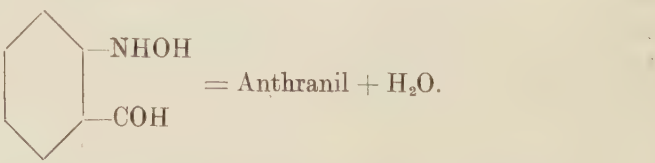
6. Anthranil bildet sich aus den wäßrigen Lösungen von o-Hydroxylamin-dimethyl(diäthyl)benzazetal bei Zugabe von verdünnter Salzsäure.



Die Lösungen werden erhalten durch Reduktion der Nitroverbindungen mit amalgamiertem Aluminium oder Zinkstaub und Salmiaklösung[1])

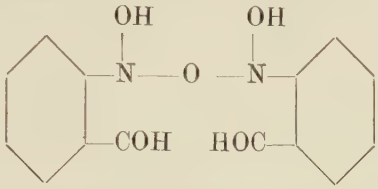
o-Nitrobenzdiäthylazetal verhält sich bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub wie o-Nitrobenzaldehyd; es bildet sich Anthranil neben o-Aminobenzaldehyd[2]).

7. Auch der o-Nitrobenzaldehyd läßt sich mit wäßrigem Aether und amalgamiertem Aluminium zu einer Hydroxylaminverbindung reduzieren[3]); nebenher entsteht Anthranil. Schüttelt man dieses mit Aether aus und verjagt den Aether durch einen Luftstrom, so scheidet die verbleibende Lösung von o-Hydroxylaminobenzaldehyd nach Zugabe von Salzsäure von neuem Anthranil aus.

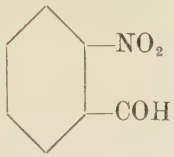


[1]) E. Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3652.
[2]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1916.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3653.

8. Der Agnotobenzaldehyd, welcher nach E. Bamberger[1]) wahrscheinlich die Formel

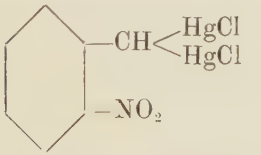


besitzt, aber wohl als Molekularverbindung von einem Molekül o-Nitrobenzaldehyd und einem Molekül o-Hydroxylaminobenzaldehyd aufzufassen ist[2]), zerfällt bei mehrmonatlichem Stehen, schneller beim Kochen mit Wasser oder auch beim Schütteln mit doppeltnormaler Schwefelsäure, noch geschwinder — im Verlaufe weniger Minuten — durch Eisessig nach dem Schema:

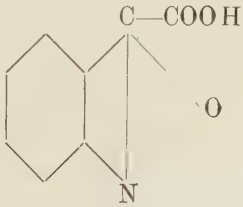


Ebenso bildet sich Anthranil bei der Reduktion von Agnotobenzaldehyd mit feuchtem Aether und Aluminiumamalgam, neben o-Aminobenzylalkohol[3]).

9. Durch Spaltung von o-Nitrobenzal-di-merkurioxyd mittels konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung, wobei salzsaures Anthranil entsteht[4]).



10. Anthroxansäure,

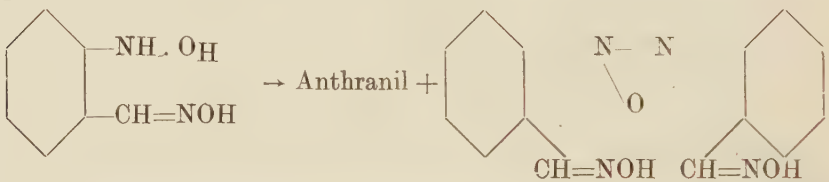


mit der 40fachen Menge Wasser 1 Stunde auf 150° erhitzt, gibt Spuren

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4256, 4262.
[2]) G. Heller und Sourlis, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 373.
[3]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4263.
[4]) Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4214, 4222.

von Anthranil[1]). Die experimentellen Angaben sind aber ungenau; man kann bei der mitgeteilten Art der Aufarbeitung — Wasserdampfdestillation — nur Anilin nachweisen[2]). Nähere Angaben erfolgten dann von Bamberger[3]). Die quantitative Aufarbeitung ergab, daß die Ausbeute an Anthranil nur 0,25 % beträgt, während etwa 35 % Substanz in Anilin umgewandelt werden; nebenher entsteht eine Säure vom Schmelzpunkte 247°[4]).

11. Anthranil bildet sich durch Spaltung von o-Hydroxylaminobenzaldoxim beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[5]) oder auch beim Stehen mit verdünnter Salzsäure, neben sehr kleinen Mengen Azoxybenzaldoxim und Spuren von o-Aminobenzaldoxim[6]). Beim Durchleiten von Luft durch 2 g o-Hydroxylamino-benzaldoxim, suspendiert in 40 ccm Wasser, entstanden 0,82 g Anthranilsublimat (beim Durchleiten durch Sublimatlösung) und 1,1 g o-Azoxybenzaldoxim, welcher Spuren o-Aminobenzaldoxim enthält.



12. Das Additionsprodukt von Anthranil und Hydrazin zerfällt mit verdünnten Säuren in der Kälte in die Komponenten; weniger glatt spaltet sich das entsprechende Derivat des Phenylhydrazins[7]).

13. Anthranil entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf o-Nitrobenzylalkohol neben einer Anzahl anderer Substanzen[8]).

Homologe Anthranile.

Chloranthranil[9]).

Die Stellung des Chlors im Benzolkerne ist nicht bekannt. Entsteht aus Anthroxandichlorid (Anthranildichlorid) durch Kochen mit

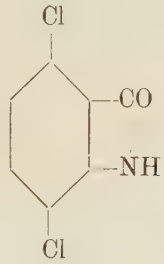
[1]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1664.
[2]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **80**, 321.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **81**, 260.
[4]) G. Heller, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **62**, 53. Ref. C. **1910**, II, 975.
[5]) Buhlmann und Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3788.
[6]) Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4020; **36**, 3657.
[7]) Buhlmann und Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3791, 3792.
[8]) P. Carré, C. r. **140**, 664.
[9]) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1704.

Wasser und etwas Soda. Bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 79 bis 79,5°. Gibt eine Quecksilberchloridverbindung vom Schmelzpunkte 184,5°.

Bromanthranil[1]).

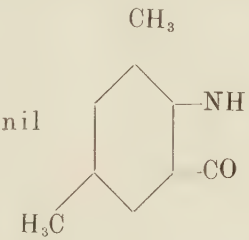
Auch bei dieser Substanz ist die Stellung des Halogens nicht bekannt. Die Verbindung wird durch Wasserdampfdestillation aus Anthroxandibromid (Anthranildibromid) erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 88,5°.

Dichloranthranil



Wurde durch Reduktion von Dichlor-o-nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig erhalten[2]) und mit Wasserdampf isoliert. Die Verbindung bildet gelblichweiße Nädelchen vom Schmelzpunkte 96—97°; 112,5 bis 113,2° fanden Bamberger und Demuth[3]), welche die Verbindung aus Dichlorazidobenzaldehyd darstellten. Sie löst sich in heißer verdünnter Mineralsäure und kristallisiert unverändert heraus.

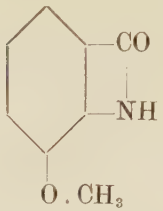
Dimethylanthranil



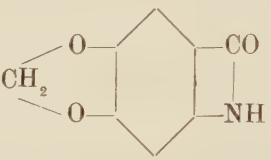
Die Substanz entsteht aus 3,5-Dimethyl-6-azido-benzaldehyd mit Wasser bei 110° und ist ein Oel; sie gibt eine in seidenglänzenden Nadeln kristallisierende Quecksilberchloridverbindung[4]).

---

[1]) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1706.
[2]) Friedländer und Schreiber, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1384.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3876.
[4]) Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3877.

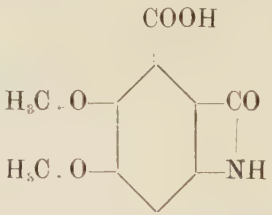
Methoxyanthranil 

Friedländer und Schreiber[1]) erhielten die Verbindung aus Nitro-metoxy-benzaldehyd als ein mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtiges Oel von angenehm aromatischem Geruche. Sie gibt eine Sublimatverbindung vom Schmelzpunkte 185°.

Methylen-dioxy-anthranil 

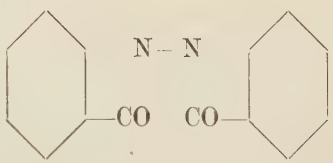
Bildet sich bei der Reduktion von Nitropiperonal[2]). ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwierig flüchtig, zeigt den Schmelzpunkt 110,5° und bildet mit Quecksilberchlorid eine Verbindung vom Schmelzpunkte 238°.

Ferner hat die sogenannte Azo-opiansäure von Printz[3]) nach Liebermann und Grüne[4]) die Formel



Siehe ferner Elbel[5]).

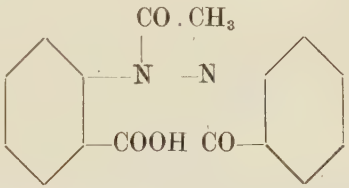
Hieran schließt sich das

Bisanthranil 

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1385.
[2]) Friedländer und Schreiber, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1385.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **24**, 362.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 351, 2299.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2307.

Die Verbindung entsteht[1]) durch Erhitzen von o-Hydrazobenzoesäure mit 3—4 Teilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur Lösung und dann noch kurze Zeit; sie kristallisiert bei Eiskühlung aus und scheidet sich aus organischen Lösungsmitteln leicht ab, z. B. aus der 80fachen Menge Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 180 bis 181°. Bisanthranil entsteht ferner beim Erwärmen von o-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig[2]). Nebenher bildet sich Indazolylbenzoesäurelakton, was auch bei der ersten Darstellungsmethode meist der Fall ist. Bezüglich der Reaktionen siehe S. 366 ff.

Anthranilo-azetanthranilsäure



Die Substanz findet sich in der Essigsäureanhydridmutterlauge von der Kondensation der o-Hydrazobenzoesäure[3]) und kristallisiert aus 75%iger Essigsäure nach Zugabe von Wasser in körnigen Aggregaten vom Schmelzpunkte 197° und geht dabei in Indazolylbenzoesäurelakton über. Durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid bildet sie reines Bisanthranil.

N-Benzylanthranil und N-Phenylanthranil. Siehe S. 365.

[1]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 525, 541.
[2]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 527, 545.
[3]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 527, 543.

III. Teil.

Eigenschaften und Reaktionen des Anthranils und verwandter Verbindungen.

Anthranil[1]) besitzt die Formel C_7H_5ON, es ist also um die Elemente des Wassers ärmer als Anthranilsäure; aus diesem Grunde haben Friedländer und Henriques den Namen gewählt. Die nach der Hofmannschen Methode im Anilindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab das einfache Molekulargewicht.

Es ist ein farbloses, in dickeren Flüssigkeitsschichten schwach hell gelbes, leicht bewegliches Oel, welches bei — 18° noch nicht erstarrt, sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in heißem Wasser löst und aus letzterem beim Erkalten sich milchig ausscheidet.

Die Base besitzt einen eigentümlichen, zugleich an Pflanzenbasen und an Bittermandelöl erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. An der Luft und am Licht färbt sie sich allmählich braun und verharzt. Trocken erhitzt, beginnt sie bei etwa 210—215° zu sieden, zersetzt sich indessen dabei zum großen Teile.

Der Siedepunkt	9,0	mm	liegt	bei	93,0—93,5° [2])
„ „	11,5	„	„	„	94,4—94,5° [3])
„ „	13,0	„	„	„	99,0—99,5° [4])
„ „	14,5	„	„	„	99,2—100,0° [3])
„ „	15,0	„	„	„	100,4—100,8° [3])

Bezüglich der Molekularrefraktion siehe nachstehende Literaturangaben[5]).

Anthranil besitzt nur schwach basische Eigenschaften; es ist in

---

[1]) Friedländer und Henriques, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2105.

[2]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3642.

[3]) Anschütz und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3472.

[4]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 832.

[5]) Anschütz und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3471; Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 824, 3637, 4294; O. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2465 und **38**, 200.

konzentrierten Mineralsäuren in der Kälte leicht und ohne Zersetzung löslich und wird durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Die Base bildet keine gut kristallisierenden Salze.

Salzsaures Anthranil ist eine farblose, kristallinische Masse, welche nur bei Gegenwart sehr starker Salzsäure beständig ist und beim Trocknen Salzsäure abspaltet[1]).

Anthranil-hydrobromid entsteht beim Lösen von einem Teil Base in drei Teilen 66%iger Bromwasserstoffsäure und Abkühlen auf -20^0; es bildet Kristalle[2]).

Platinchlorid gibt mit der salzsauren Lösung einen gelben, leicht zersetzlichen Niederschlag. Gold- und Silbersalze werden schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von Metall reduziert.

Quecksilberchloridverbindung. Diese ist charakteristisch und entsteht beim Zusammenbringen von Lösungen der Base mit Sublimatlösungen. Sie hat die Formel $C_7H_5ON + HgCl_2$, ist in heißem Alkohol und Wasser leicht löslich und wird aus verdünntem Weingeist oder Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 178—178,5° (E. Bamberger). Durch Wasserdampf, am besten unter Zusatz von Chlorkalium, findet Spaltung statt.

Die Verbindungen des Anthranils mit Chlorzink und Chlorkalzium sind leicht löslich, Eisenvitriol gibt in sehr verdünnten Lösungen beim Erwärmen einen feinkristallinischen, hellgelbbraunen Niederschlag.

Zinntetrachloridverbindung. Die Lösungen der Komponenten in konzentrierter Salzsäure werden zusammengegeben, worauf sich die Doppelverbindung sofort in farblosen Kristallkörnern ausscheidet. Sie ist nicht ganz schwer löslich in konzentrierter Säure und wird schon von verdünnter Salzsäure gespalten. Die Verbindung färbt sich gegen 195° rötlich und zersetzt sich bei 243°; sie hat die Formel: $2\,C_7H_5ON, H_2SnCl_6$[3]).

Anthranil wird beim Erhitzen mit Wasser bis 150° fast nicht verändert. Nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen von 2 g Anthranil mit 60 ccm Wasser im Rohr auf 153—156° konnten noch 1,22 g Base wieder erhalten werden; Anilinbildung war nicht nachzuweisen; nach dem Erhitzen auf 158—161° unter denselben Bedingungen ließen sich noch 0,55 g Anthranil wiedergewinnen, nebenher hatte sich eine Substanz vom Schmelzpunkte 245° gebildet[4]).

[1]) Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4223.
[2]) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1705.
[3]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4184.
[4]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **80**, 323.

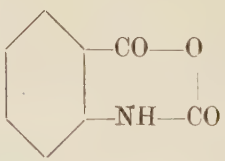
Verdünnte Natronlauge löst die Base langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen mit schwach brauner Farbe und führt sie nicht ganz glatt, unter Braunfärbung, in Anthranilsäure über. Es handelt sich also im wesentlichen um die typische Aufspaltung des Laktamringes. Für die Nebenreaktion liegt die Erklärung in der Tatsache, daß Methylanthroxan beim längeren Erhitzen mit Alkali unter Reduktion in Aminoazetophenon übergeführt wird (E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1668). Offenbar reagiert also das Anthranil mit Natronlauge teilweise in der Anthroxanform; es bildet sich o-Aminobenzaldehyd, der unter den Versuchsbedingungen natürlich verharzt. Ammoniak wirkt in gleichem Sinne erst bei 120°.

Die umgekehrte Reaktion, die Bildung von Anthranil aus Anthranilsäure ist bisher nicht gelungen[1]). Wie E. Erdmann[2]) bemerkt, findet dieser Fall sein Analogon in der 1-Naphtol-8-sulfosäure, welche leicht aus ihrem Anhydrid erhältlich ist, aber der umgekehrten Reaktion nicht unterliegt.

Bei der Reduktion von Anthranil mit Zink und Salzsäure entsteht neben amorphen Kondensationsprodukten o-Aminobenzylalkohol.

Durch Reduktion mit Eisenvitriol und Ammoniak bildet sich glatt o-Aminobenzaldehyd, welcher so mit Sicherheit rein und kristallisiert erhalten werden kann[3]).

Durch Erhitzen von Anthranil mit Chlorkohlensäureester im Rohr auf 120—140° bildet sich in einer Ausbeute von 60 % der angewandten Base Isatosäure[4]).



Einfacher vollzieht sich dieselbe Reaktion durch Erhitzen in hochsiedendem Ligroin[5]). Man muß der Umsetzung die Laktamformel zugrunde legen und annehmen, daß unter Aufspaltung des Moleküls CO_2 sich addiert. Einigermaßen analog ist die bekannte Bildung derselben Sub-

[1]) Anschütz, Schmidt, Greiffenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3476.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2162; Ann. d. Chem. **247**, 344.

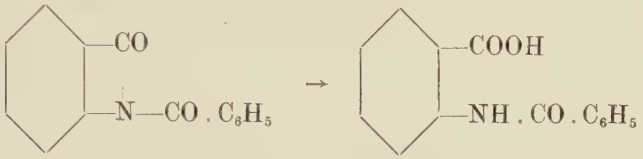
[3]) Friedländer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2572.

[4]) Friedländer und Wleügel, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2227.

[5]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 170.

stanz durch Oxydation von Isatin nach Kolbe, wobei sich ebenfalls der Ring öffnen muß.

Erwärmt man die Base mit Benzoylchlorid, so entsteht Benzoylanthranil, welches durch Erhitzen mit Alkali in Benzoylanthranilsäure übergeht.



Letztere kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid[1]) oder durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure[2]) auf dem Wasserbade in Benzoylanthranil zurückverwandelt werden.

Benzoylanthranil bildet sich auch, neben Benzoylanthranilsäure, bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure in Pyridinlösung[2]), ferner bei der Destillation von Benzoylanthranilsäure[3]). Unter 16 mm Druck geht es bei 230° über.

Bei Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf die Pyridinlösung von Anthranil bei —10° entstehen 10 % der angewandten Base an Benzoylanthranil[4]).

Nach einstündigem Erwärmen der Base in 5 Teilen Pyridin mit einem Molekül Benzoylchlorid auf dem Wasserbade finden sich 75 % Anthranil als Benzoylanthranil wieder[5]).

Aus der Base erhält man quantitativ Benzoylanthranil durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid auf 145—150°[5]). Bezüglich der Schwierigkeit der Reaktion siehe S. 337.

Azetanthranil wurde zuerst durch Erhitzen des sauren Karboxy-anthranilsäureäthylesters mit Essigsäureanhydrid erhalten[6]). Siedepunkt 13 mm 148—149°, 11 mm 143°. Schmelzpunkt 79—80° (80—81°, Anschütz). Die Verbindung geht sehr leicht in Azetanthranilsäure über.

Es entsteht ferner durch 1½stündiges Erhitzen von Anthranil mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß oder mit Essig-ameisensäureanhydrid

[1]) Angeli und Angelico, Gazz. chim. ital. **30**, 268.

[2]) G. Heller und Fießelmann, Ann. d. Chem. **324**, 134.

[3]) Anschütz, Schmidt und Greiffenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3483.

[4]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 153 Anm., 167.

[5]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2763, 2766.

[6]) Bredt und Hof, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 29.

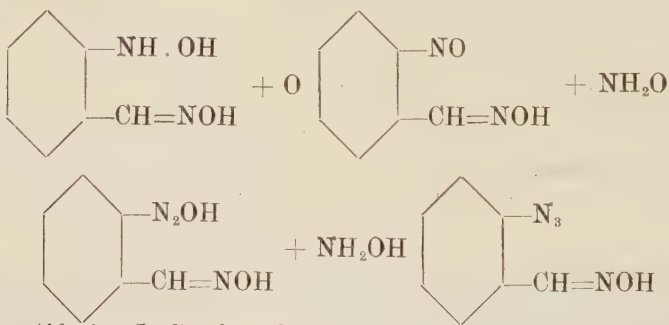
bei 100° und fraktionierter Destillation unter vermindertem Druck. In ähnlicher Weise kann es auch aus Azetanthranilsäure nach 2stündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Destillation im Vakuum oder durch Destillation der Azetanthranilsäure im Vakuum für sich gewonnen werden[1]).

Nach Bogert, Gortner und Amend[2]) erhitzt man in einem Fraktionierkolben 3 Teile Essigsäureanhydrid auf 120—130° und gibt allmählich einen Teil fein gepulverte Anthranilsäure zu, so daß die gebildete Essigsäure überdestilliert. Ist alles eingetragen, so destilliert man noch die Hälfte bis zwei Drittel ab, worauf beim Erkalten Azetanthranil auskristallisiert.

Ueber weitere Azylanthranile siehe S. 402.

Anthranil reagiert nicht mit Blausäure[3]). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Anthranil und Hydroxylamin entsteht o-Aminobenzaldoxim[4]).

Beim Zugeben der beiden Substanzen in der Kälte entsteht dagegen o-Hydroxylaminobenzaldoxim vom Schmelzpunkte 114 bis 115°, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder quantitativ Anthranil abspaltet (Buhlmann und Einhorn). Bei der gleichen Reaktion wurden ferner in geringer Menge o-Aminobenzaldoxim, o-Nitrobenzaldoxim, o-Azoxybenzaldoxim, Benzaldoxim[5]) und o-Azidobenzaldoxim isoliert[6]). Die Bildung dieser letzteren Verbindung nimmt nach einer eingehenden Untersuchung E. Bambergers[7]) folgenden Verlauf:



Aldoximo-Isodiazobenzol.

[1]) Anschütz und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3473.

[2]) Am. Soc. **33**, 951.

[3]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 171.

[4]) Buhlmann und Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3788.

[5]) Ueber eine analoge Reaktion, die Spuren Azetophenon liefert, siehe E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 542, 552.

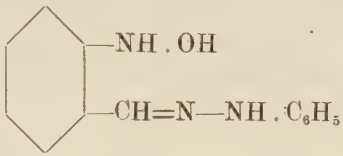
[6]) Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4024.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4264.

Eine alkoholisch. wäßrige Anthranillösung, mit Hydroxylamin und Kali versetzt, gibt beim Luftdurchleiten in der Hauptsache o-Nitrobenzaldoxim neben o-Aminobenzaldoxim[1]).

Anthranil gibt mit Hydrazin bei kurzem Erhitzen in alkoholischer Lösung ein Additionsprodukt, welches in gelben Blättern kristallisiert und durch verdünnte Säuren wieder in die Komponenten gespalten wird (Buhlmann und Einhorn).

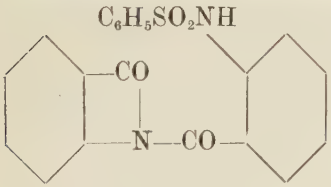
Mit Phenylhydrazin und Eisessig bildet sich unter Erwärmen ebenfalls ein Additionsprodukt, welches nach E. Bamberger[2]) wahrscheinlich o-Hydroxylamino-benzaldehydrazon ist.



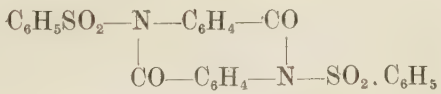
Die Substanz zersetzt sich bei 163° (158,5—159°[3]). Ihre Spaltung mit verdünnter Säure erfolgt nicht glatt. Durch Kochen mit Eisessig oder durch trockene Destillation geht die Verbindung in o-Aminobenzaldehyd-phenylhydrazon über. Beim Stehen von Anthranil mit Phenylhydrazin unverdünnt oder in wäßriger Lösung in der Kälte bildet sich o-Aminobenzaldehyd-phenylhydrazon[4]). Siehe die Erklärung S. 350.

Durch einstündiges Erhitzen der Base mit Benzolsulfochlorid auf 150° bildet sich Benzolsulfodianthranil vom Schmelzpunkte 211—212°[5]). Die Verbindung ist auf anderem Wege von Schröter erhalten worden[6]) und ist nunmehr als o-Benzolsulfamino-benzoylanthranil zu bezeichnen.

Bei Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure in Pyridinlösung bei niedriger Temperatur bildet sich ein Gemenge von o-Benzolsulfamino-benzoylanthranil und Dibenzolsulfodianthranilid



und



[1]) Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4028.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3321 Anm. [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4264.
[4]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4182, 4184.
[5]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4184.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1620, 2628; Ann. d. Chem. **367**, 134.

Die Menge des ersteren ist viermal so groß als die des letzteren[1]). Statt des erwarteten Benzolsulfoanthranils entstehen also zwei Ausweichformen.

Wird Anthranil mit der dreifachen Menge Dimethylsulfat 4—5 Tage stehen gelassen, bis eine mit der doppelten Menge Wasser versetzte Probe nach der Zerstörung des Dimethylsulfats klar bleibt, so läßt sich nach Neutralisieren mit Natriumkarbonat durch Wasserdampf ein Oel abdestillieren, welches ein Gemisch von o-Methyl-aminobenzaldehyd, o-Dimethyl-aminobenzaldehyd, und geringen Mengen o-Aminobenzaldehyd ist. Ferner bilden sich wenig höhere Methylierungsprodukte. Die Versuchsbedingungen rühren von G. Heller[2]) her, die Interpretation von E. Bamberger[3]). Beide Substanzen lassen sich auch durch Methylieren von o-Aminobenzaldehyd nach derselben Methode gewinnen[4]). Siehe ferner S. 350.

Anthranil tritt nicht mit Diazoniumsalzen in Reaktion.

Bei Anthranil wurde zum ersten Male die Tatsache konstatiert, daß eine sodaalkalische Lösung von Benzoldiazoniumchlorid beim Stehen mit Hydroxylionen in geringer Konzentration, die hier durch die Lösung der Anthranilbase geliefert werden, Phenoltrisazobenzol gibt[5]).

Durch Oxydation von Anthranil mit Kaliumbichromat und verdünnter Salpetersäure bei 75° bildet sich o-Azoxybenzoesäure in Menge von 40 % des angewandten Anthranils[6]). Siehe S. 352.

Diese Säure ist auch in geringer Menge bei der Oxydation von o-Aminobenzaldehyd mit Sulfomonopersäure erhalten worden, wobei vorwiegend Anthranil gebildet wird[7]).

Durch Oxydation der Base mit 2 n Schwefelsäure und Kaliumpermanganat bei 0° entsteht o-Nitrosobenzaldehyd; bei Anwendung von mehr Oxydationsmittel bildet sich o-Nitrobenzaldehyd[8]).

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Anthranil in 23%iger Salzsäure bei —15° bildet sich eine kristallisierte Substanz von der Formel $C_7H_6O_3N_2$. Die Reaktion wurde von G. Heller aufgefunden[9]).

---

[1]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 529, 547.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4185; Journ. f. prakt. Chem. **70**, 516.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 966.

[4]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 987.

[5]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **76**, 58; **77**, 189; **81**, 184.

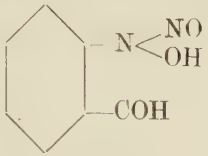
[6]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 160, 164.

[7]) E. Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 829; E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2042.

[8]) E. Bamberger und Fodor, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3333, 3334.

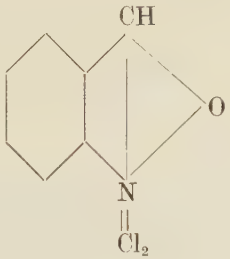
[9]) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 161, 168.

Nach E. Bamberger und Lublin[1]) ist die Verbindung Aldehydo-o-nitroso-phenylhydroxylamin,



welches gut kristallisierte Metallsalze bildet. Nebenher entstehen o-Aldehydo-phenyldiazoniumsalze, o-Aldehydophenylnitramin (vielleicht sekundär), o-Nitrosobenzaldehyd und andere Substanzen.

Nitrit und rauchende Salzsäure führen Anthranil in Anthroxandichlorid



über; ferner bilden sich o-Aldehydophenyldiazoniumchlorid und andere Stoffe[2]). Vgl. S. 356.

Das Dichlorid bildet sich auch beim Einleiten von Chlor in Anthranil und konzentrierte Salzsäure bei —18°[3]). Unbeständiger ist das in ähnlicher Weise entstehende Anthroxandibromid[4]).

Aus 2 Mol. Anthranil und 1 Mol. Anilin entsteht in alkoholisch-essigsaurer Lösung bei mehrtägigem Stehen eine in gelben Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkte 172° und der Formel $C_{20}H_{15}ON_3$ oder $C_{20}H_{17}ON_3$. Sie wird durch Salzsäure in eine farblose Verbindung vom Schmelzpunkte 280° umgelagert[5]). Auch mit p- und o-Toluidin bilden sich Kondensationsprodukte, bei Anwendung von Methylanthroxan dagegen nicht.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1676; **43**, 3325; **48**, 545, 573.

[2]) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1687, 1703.

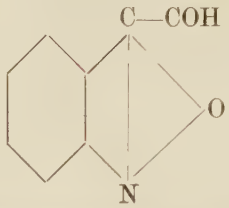
[3]) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1701.

[4]) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1704.

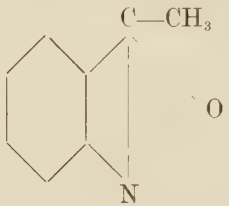
[5]) Buhlmann, Inaug.-Diss. München 1902; G. Heller, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **62**, 51; C. **1910**, II, 975.

Anthroxanderivate.

Von Schillinger und Wleügel[1]) wurde eine Verbindung von der Formel

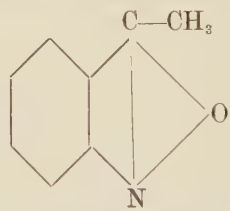


erhalten, welche sie Anthroxanaldehyd nannten. Infolgedessen hat G. Heller[2]) zunächst für das Methylanthranil von der Formel



(Camps, E. Bamberger) die Bezeichnung Methylanthroxan gewählt und diese Nomenklatur für alle Glieder der Reihe angenommen. E. Bamberger[3]) schlug dann die Bezeichnung als Isoxazolderivate vor.

Methylanthroxan (Methylanthranil, Iz-Methyl-benz-β.γ-isoxazol).



Die Verbindung entsteht durch Reduktion von o-Nitroazetophenon[4]). 10 g desselben werden mit 30 ccm Wasser, 10 ccm 2-n-Salmiaklösung und 16 g Zinkstaub reduziert und mit Aether extrahiert; sein Rückstand wird mit Wasserdampf destilliert und über die Sublimatverbindung gereinigt. Man kann auch in derselben Weise, wie beim o-Nitrobenzaldehyd, mit Zinn und Eisessig reduzieren[5]). Siedepunkt 10 mm

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2222.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4184.

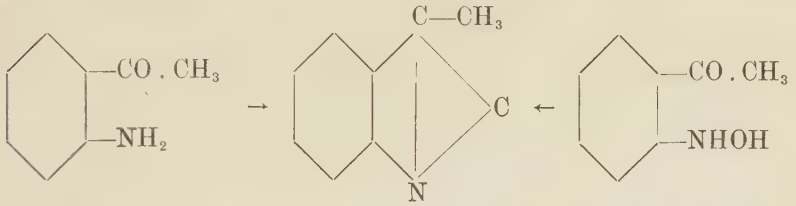
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1674.

[4]) R. Camps, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3232; Arch. f. Pharm. **240**, 423; E. Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1611.

[5]) E. Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1619.

110,5—111°. Die Verbindung erstarrt im Kältegemisch. Die Sublimatverbindung hat die Formel $C_8H_7ON + 1{,}5\,HgCl_2$ und bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 169,5°. Die Base lagert sich durch Ueberhitzen in Indoxyl um, und daraus entsteht Indigo (C a m p s, E. B a m b e r g e r).

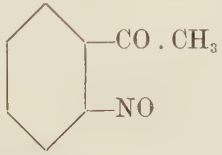
Methylanthroxan entsteht ferner aus o-Aminoazetophenon durch Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung bei 0° neben anderen Substanzen[1]), sowie aus einer Lösung von o-Hydroxylaminoazetophenon, welche bei der Reduktion von o-Nitroazetophenon mit Wasser und amalgamiertem Aluminium gewonnen wird, durch Zugabe von verdünnter Säure[2]).



Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht Methylanthroxan in o-Aminoazetophenon über (C a m p s).

Die Base reagiert im Gegensatz zu Anthranil bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Anilin[3]).

Durch Oxydation von Methylanthroxan mit Kaliumbichromat und einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure bei 40—45° entsteht o-Nitrosoazetophenon[4]) mit dem Schmelzpunkte 128—129°.



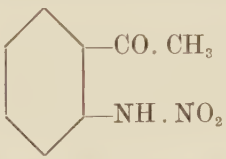
Nach halbstündigem Kochen der Base mit der 40fachen Menge 7%iger Natronlauge konnten 40 % Base unverändert zurückgewonnen werden; ferner hatten sich 34% o-Aminoazetophenon gebildet[5]).

---

[1]) E. B a m b e r g e r und E l g e r, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3646, 3649.
[2]) E. B a m b e r g e r und E l g e r, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3654.
[3]) G. H e l l e r, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **62**, 53.
[4]) G. H e l l e r, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 160, 165.
[5]) E. B a m b e r g e r, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1668.

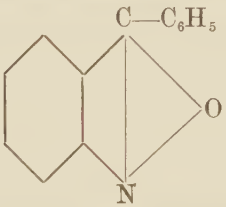
Durch 8—10tägiges Stehen von Methylanthroxan mit Dimethylsulfat bildet sich das Salz einer Ammoniumbase[1]).

Die Base liefert in 14%iger Schwefelsäure auf Zugabe von Natriumnitrit unter Eiskühlung o-Azetophenylnitramin,



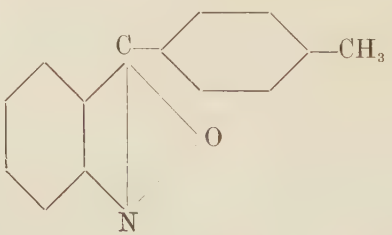
neben Diazoniumsalz, Azetophenon u. a.[2]). Siehe auch Methylanthroxandichlorid S. 398.

Phenylanthroxan (Phenylanthranil), Iz-Phenyl-benz-β,γ-isoxazol.



Die Verbindung entsteht durch Reduktion von o-Nitrobenzophenon und zeigt den Schmelzpunkt 52—53°[3]). Sie bildet sich ferner aus o-Aminobenzophenon durch Oxydation mit schwefelsaurer Sulfomonopersäurelösung; die neutralisierte Lösung hatte nicht diesen Effekt[4]). Auch entsteht die Substanz aus o-Nitrobenzaldehyd, Benzol und konzentrierter Schwefelsäure[5]).

p-Tolylanthroxan (p-Tolylanthranil), Iz-p-Tolyl-benz-β,γ-isoxazol,



[1]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 170.

[2]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 537.

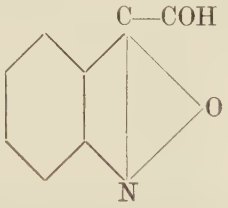
[3]) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1615; **42**, 1723.

[4]) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3650.

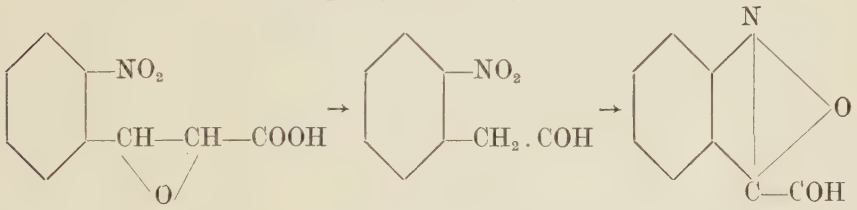
[5]) Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1849.

Entsteht aus o-Nitrobenzaldehyd, Toluol und konzentrierter Schwefelsäure neben o-Nitrophenyl-p-tolylketon, besser aus o-Nitrophenyl-p-tolylketon mit Zinn und Eisessig. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 95,5°. Gibt eine schwach gelbe Quecksilberchloriddoppelverbindung von normaler Zusammensetzung[1]).

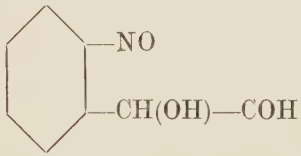
Anthroxanaldehyd (Iz-Aldehydo-benz-β,γ-isoxazol)



Wird o-Nitrophenyl-oxy-akrylsäure mit Wasserdampf behandelt oder mit Eisessig gekocht, so bildet sich Anthroxanaldehyd[2]) neben Anthranil (vgl. Anthranil S. 374). Nach den Autoren reagiert die o-Nitrophenyl-oxy-acrylsäure wie o-Nitrophenylazetaldehyd.



E. Bamberger schiebt hier das nicht nachgewiesene Zwischenprodukt

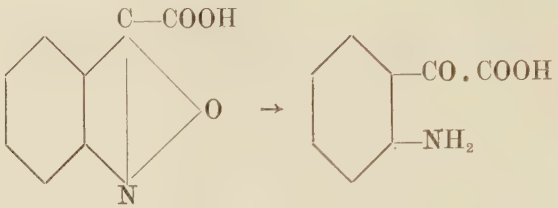


ein[3]). Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die wäßrige Lösung bildet sich Anthroxanaldoxim (siehe auch Homoanthroxansäure S. 396). Der Anthroxanaldehyd geht beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade in Isatin über[4]).

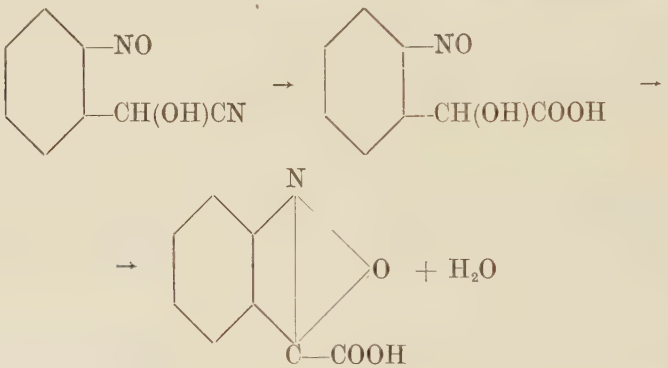
Anthroxansäure (Iz-Karboxy-benz-β,γ-isoxazol). Die Verbindung entsteht durch Oxydation des Anthroxanaldehydes mit Silberoxyd oder

[1]) Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1846, 1848.
[2]) Schillinger und Wleügel, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2222.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1660 Anm.
[4]) G. Heller, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **62**, 56.

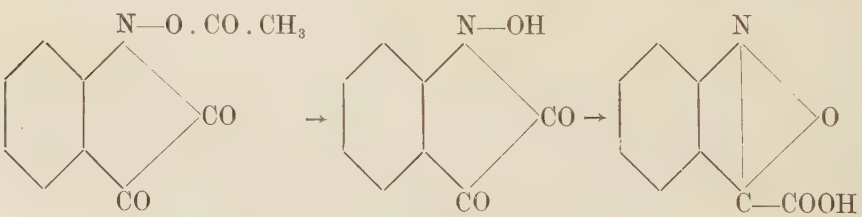
Kaliumpermanganat und bildet farblose Nadeln aus heißem Wasser vom Schmelzpunkte 190—191°, 196° Reißert, 197,5° E. Bamberger und Lindberg, 200° Heller[1]). Sie wird von Ammoniak und Eisenvitriol zu Isatinsäure reduziert[2]).



Die Anthroxansäure bildet sich auch durch Kochen von o-Nitrosomandelsäurenitril mit konzentrierter Salzsäure oder Natronlauge[3]).

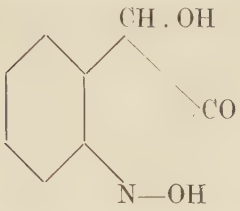


Sie entsteht ferner durch Einwirkung von verdünntem Alkali aus N-Azetoxyisatin bei Zimmertemperatur, durch Umlagerung des primär gebildeten N-Oxyisatins[4]).



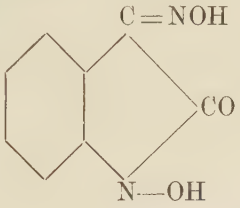
Hierher gehört auch die Bildung aus N-Oxydioxindol

[1]) Der Schmelzpunkt ist sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig.
[2]) Schillinger und Wleügel, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2224.
[3]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2341, 2344.
[4]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2343, 2345.



durch Einwirkung von Alkali, wobei N-Oxyisatin als Zwischenprodukt anzunehmen ist[1]).

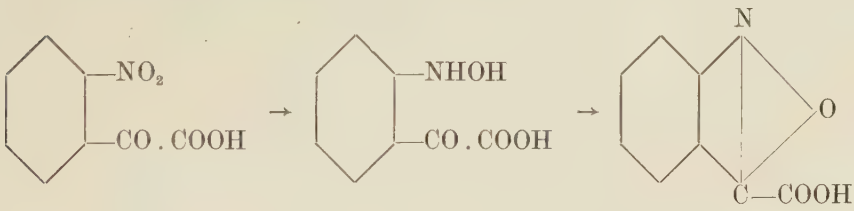
Bildet sich ferner durch Erhitzen von N-Oxy-isatoxim



mit Salzsäure, was der vorhergehenden Bildungsweise entspricht[2]).

Entsteht aus isatinsaurem Natrium mit neutraler Caroscher Lösung neben o-Azoxybenzoesäure und Spuren o-Nitrosobenzoesäure[3]).

Wird auch durch Reduktion von o-Nitrophenylglyoxylsäure mit Zinn und Eisessig erhalten[4]).

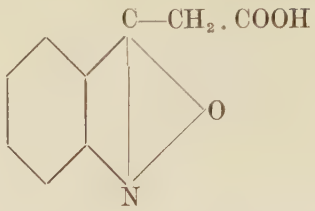


Aus reiner o-Nitrophenylglyoxylsäure, die sich aus o-Nitromandelsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat herstellen läßt, kann man Anthroxansäure auch in mäßiger Ausbeute durch Reduktion mittels Zinkstaub und Essigsäure, bedeutend besser aber mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten[5]).

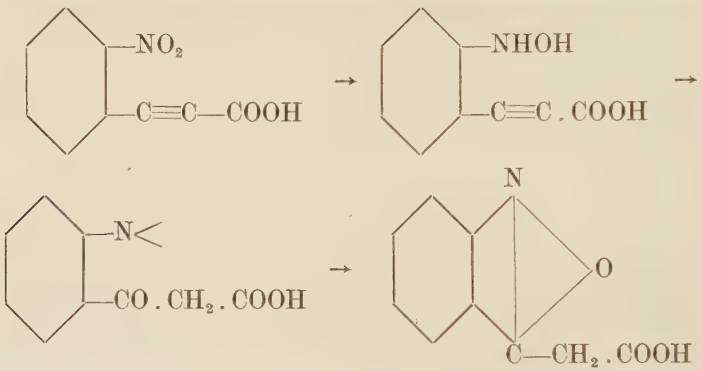
Homo-anthroxansäure.

---

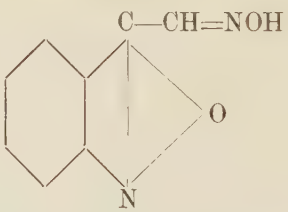
[1]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 473, 474.
[2]) Reißert, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3931.
[3]) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 122.
[4]) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 126.
[5]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2418.



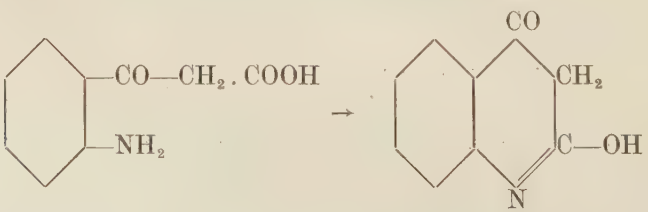
Die Verbindung entsteht durch Reduktion von o-Nitrophenyl-propiolsäure mit Zinkstaub und Ammoniak und zeigt den Schmelzpunkt 108° [1]).



Sie spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht in Methylanthroxan über. Auch bei Einwirkung von salpetriger Säure in verdünnter schwach saurer Lösung spaltet sich Kohlendioxyd ab unter Bildung von Anthroxanaldoxim

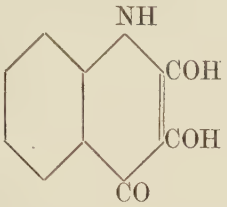


Durch Reduktion bildet sich γ-Ketohydrokarbostyril



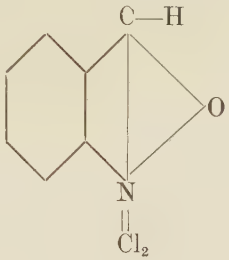
[1]) G. Heller und W. Tischner, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4555.

Beim Erhitzen mit Säuren lagert sie sich in ein Trioxychinolin von der Formel



um. Diese Tatsache ist deshalb bemerkenswert, weil sie zeigt, daß der Seitenkette hier ein bestimmender Einfluß zukommt.

Anthroxandichlorid (Anthranildichlorid)

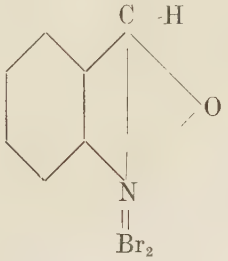


Entsteht durch Lösen von 2,3 g Anthranil in 30 ccm 39%iger Salzsäure, Abkühlen auf — 16 bis — 18° und Einrühren von 1,4 g fein gepulvertem Natriumnitrit; bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 77°. Nebenher entstehen zwei Diazoniumsalze.

Dieselbe Verbindung bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Anthranil in der 6fachen Menge konzentrierter Salzsäure bei — 18° [1]).

Bezüglich des Uebergangs in Chloranthranil siehe S. 378.

Anthroxandibromid (Anthranildibromid)



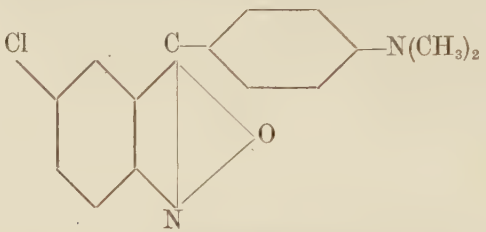
Löst man 1 g Anthranil in 3 g 66%iger Bromwasserstoffsäure von — 10° und versetzt mit 1,5 g Brom in 1,5 g Bromwasserstoffsäure, so scheiden

[1]) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1705.

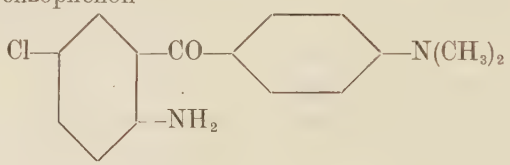
sich glänzende, helle Kristalle ab, die sehr unbeständig sind[1]). Siehe ferner S. 379.

Methylanthroxandichlorid (Methylanthranildichlorid). Entsteht durch Zugabe von gepulvertem Nitrit zu einer in Kältemischung gekühlten Lösung von Methylanthroxan in 39%iger Salzsäure oder durch Einleiten von Chlor. Schmelzpunkt 92—95°. (Nebenher bildet sich das Diazoniumsalz des o-Aminoazetophenons.) Durch Kochen mit Wasser bildet sich ein Monochlor-methylanthroxan vom Schmelzpunkte 97,5—98°[2]).

Bz-5-Chlor-p-dimethylamino-anthroxan

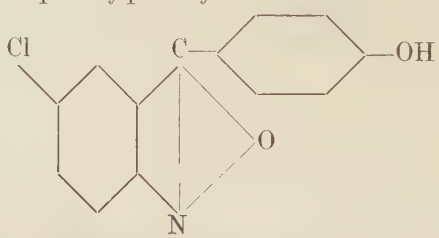


Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen einer Lösung von Dimethylanilin in rauchender Salzsäure mit o-Nitrobenzaldehyd auf 110—115°. Bildet gelbe bis rötlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 162—163°. Wird durch Zinkstaub und Essigsäure leicht in 2-Amino-5-chlor-10-dimethylamino-benzophenon



übergeführt[3]).

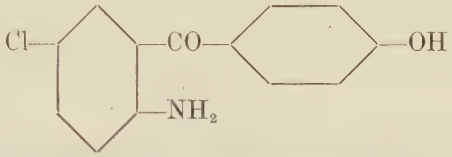
Bz-5-Chlor-p-oxyphenyl-anthroxan



Die Substanz bildet sich beim mäßigen Erwärmen von o-Nitrobenzaldehyd, gelöst in Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, mit Phenol[4]). Gelbe

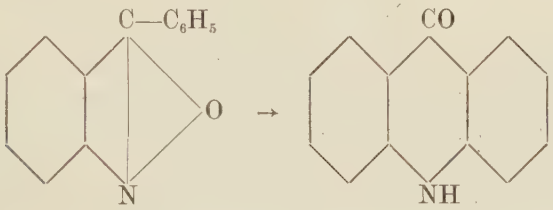
[1]) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1705.
[2]) E. Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1613, 1621.
[3]) Zincke und Prenntzell, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4116.
[4]) Zincke und Siebert, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1930.

Nadeln vom Schmelzpunkte 241°. Die Verbindung addiert leicht zwei Atome Wasserstoff unter Bildung von 2-Amino-5-chlor-10-oxybenzophenon

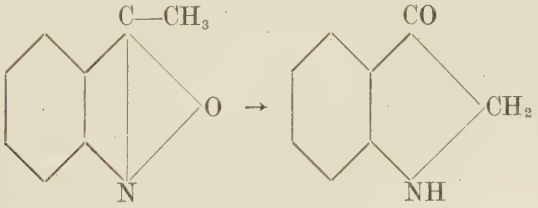


Als Gruppenreaktion zeigen die Anthroxanverbindungen die Eigenschaft in mineralsaurer Lösung auf Zusatz von Nitrit in Diazoniumverbindungen (oder in Nitramine[1])) überzugehen und infolgedessen mit alkalischem α-Naphtolat zu kuppeln[2]). Die Reaktion tritt nicht in allen Fällen mit gleicher Leichtigkeit ein und bleibt manchmal soweit aus, daß erst nach längerer Zeit eine Farbenreaktion eintritt[3]).

Die Arylanthroxane lagern sich bei dieser Reaktion in erheblicher Menge in Akridone um[3]).



Diese Reaktion findet auch in der Hitze statt, wie Kliegl für Phenylanthroxan und homologe Substanzen fand[4]). Sie ist in Analogie zu setzen zu dem Uebergang von Methylanthroxan in Indoxyl[5]).



[1]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 538.

[2]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1707.

[3]) Siehe dazu G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4557; E. Bamberger, Journ. f. prakt. Chem. **81**, 264.

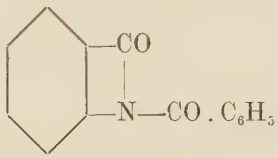
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 591.

[5]) Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1624.

IV. Teil.

Ueber die Konstitution der Azylanthranile.

Bezüglich der Konstitution der Azylanthranile gingen die Ansichten bisher auseinander. Friedländer und Wleügel[1]) beobachteten, daß Anthranil mit Benzoylchlorid beim Erwärmen reagiert, und sie erteilten dem erhaltenen Benzoylanthranil folgende Formel:



Durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol nimmt die Substanz leicht Wasser auf unter Bildung von Benzoylanthranilsäure. Die Bildung des Benzoylanthranils wird aber erst durch Erhitzen von Anthranil mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 145—150° quantitativ[2]). Dies erscheint nicht auffallend, da gleichzeitig gezeigt werden konnte, daß in ähnlicher Weise Isatin und Indigo nur schwer azylierbar sind[3]). Isatin reagiert erst bei 150—170°, wobei neben harzigen Substanzen 10—15% N-Benzoylisatin entstehen, Indigo liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbade unter gleichzeitiger Reduktion Tetrabenzoylindigweiß in einer Ausbeute von 10—15 %. Siehe auch S. 337.

Beim Benzoylieren von Anthranil in Pyridinlösung wird bei niedriger Temperatur nur 10 % der angewandten Base an Benzoylanthranil erhalten[4]), beim Erhitzen auf dem Wasserbade dagegen 75 %[2]).

G. Heller und Fießelmann zeigten ferner, daß dieselbe Azylverbindung auch entsteht, wenn man Anthranilsäure in Pyridinlösung benzoyliert[5]); nebenbei bildet sich immer Benzoylanthranilsäure

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2229.

[2]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2766.

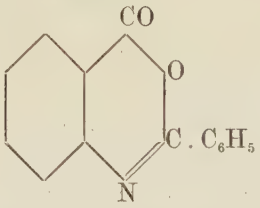
[3]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. (2) **77**, 153, 167.

[4]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2762; siehe auch H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4801 Anm.

[5]) Ann. d. Chem. **324**, 134.

in ungefähr gleicher Menge, und ein geringer Wassergehalt des Pyridins, so daß es nicht mehr zur Abscheidung von salzsaurem Pyridin kommt, ändert nicht viel an dem Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte. Die ringschließende Wirkung ist demnach auf die sogenannte „Reaktionsschwingung" zurückzuführen, deren Existenz auch in anderen Fällen dargelegt und begründet wurde[1]).

Angeli und Angelico[2]) erhielten durch Oxydation von β-Nitrosophenylindol in alkalischer Lösung Benzoylanthranilsäure und fanden, daß diese durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Benzoylanthranil übergeht, was auch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bewerkstelligt werden kann[3]). Sie gaben dem Anhydrid die folgende Formel:



(sogenannte Metoxazonform, nach Richter Phenyl-3-oxo-1-benzoxazin 2,4), welches von einer tautomeren Formel der Benzoylanthranilsäure herzuleiten wäre, ohne aber einen experimentellen Beweis beizufügen.

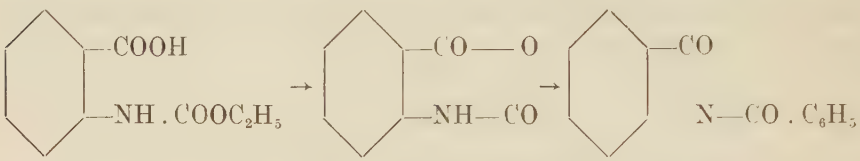
Aehnlich der Benzoylanthranilsäure geht die Benzoylisatinsäure nach der Beobachtung von Schotten[4]) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Benzoylisatin über. Nun ist aber für die Azylisatine die gebräuchliche Formel so sicher bewiesen, daß sie einer weiteren Diskussion nicht bedarf[5]). Außerdem würde eine Metoxazongruppierung in diesem Falle die Kombination eines Benzolkerns mit einem siebengliedrigen Ring bedeuten, welche durchaus unwahrscheinlich ist.

Ein Konstitutionsbeweis ist auch nicht in der von E. v. Meyer[6]) gefundenen Darstellungsmethode des Benzoylanthranils durch Erhitzen von Isatosäure mit Benzoylchlorid enthalten und ebensowenig in der von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg[7]) gegebenen

[1]) Ann. d. Chem. **332**, 286.
[2]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 268; C. **1900**, II, 1080.
[3]) Ann. d. Chem. **324**, 134.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 774.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2574 Anm.
[6]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **30**, 486; **33**, 19.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3483.

Darstellung durch Destillation des Einwirkungsproduktes von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure unter vermindertem Druck, und schließlich auch nicht in der Bildung aus Anthranilsäure und Benzanilidimidchlorid nach O. Mumm und Hesse[1]).

Azetanthranil ist zuerst von Bredt und Hof[2]) erhalten worden, und zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den sauren Karboxyanthranilsäureäthylester unter Rückfluß. Die Reaktion ist analog der Bildungsweise des Benzoylanthranils nach E. v. Meyer, da bei Anwendung von Azetylchlorid und Wasserbadtemperatur Isatosäure als Zwischenprodukt entsteht.



Es ist ferner Azetanthranil durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthranil in der Hitze sowie auch auf Azetanthranilsäure von Anschütz und Schmidt[3]) dargestellt worden; Bogert, Gortner und Amend[4]) haben letztere Methode etwas vereinfacht[5]). Siehe S. 386.

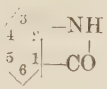
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2505; vgl. dagegen Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3365; Journ. f. prakt. Chem. (2) **80**, 330.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 29.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3473.

[4]) Am. Soc. **33**, 951.

[5]) Durch Erhitzen von Amino- oder Azylaminosäuren mit Essigsäureanhydrid sind ferner noch folgende Azylanthranile dargestellt worden. Die Bezeichnung entspricht folgender Bezifferung:



6-Nitro-azetanthranil, Schp. 155—156°. Bogert und Chambers, Am. Soc. **27**, 649; C. **1905**, II, 337.

4-Nitro-azetanthranil, Schp. 137—138°. Bogert und Steiner, Am. Soc. **27**, 1327; C. **1905**, II, 1802.

5-Brom-azetanthranil, Schp. 131°. Bogert und Hand, Am. Soc. **27**, 1476; C. **1906**, I, 465; Wheeler und Oates, Am. Soc. **32**, 770; C. **1910**, II, 215.

3,5-Dibrom-azetanthranil, Schp. 176°. Wheeler und Oates, Am. Soc. **32**, 770; C. **1910**, II, 216.

5-Nitro-azetanthranil, Schp. 161—162°. Bogert und Cook, Am. Soc. **28**, 1449; C. **1906**, II, 1767.

Azetanthranil-5-karbonsäure, Schp. 264°, Azetanthranil-4-karbonsäure, Schp. oberhalb 300°. Bogert, Wiggin und Sinclair, Am. Soc. **29**, 82; C. **1907**, I, 975.

Für die Angeli-Angelicosche Metoxazonformel der Azylanthranile führen Schröter und Eisleb[1]) an, daß alle N-Karboxylanthranilsäuren, welche die Möglichkeit haben, in der desmotropen Imidohydrinformel zu reagieren,

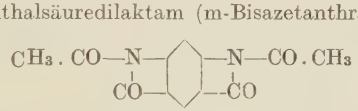
monomolekulare innere Anhydride geben, welche wieder leicht zu den Ausgangssäuren aufgespalten werden können, während N-Anthranilsäurederivate mit solchen negativen Substituenten, bei denen die Bildung einer desmotropen Form nicht begünstigt oder möglich ist, dimolekulare Anhydride von großer Beständigkeit geben:

6-Nitropropionanthranil. Bogert und Seil, Am. Soc. **29**, 517; C. **1907**, II, 256.

2,5-Diazetamino-1,4-phthalsäuredilaktam (Diazetanthranil)

Bogert und Nelson, Am. Soc. **29**, 729; C. **1907**, II, 542.

4,6-Diazetamino-1,3-phthalsäuredilaktam (m-Bisazetanthranil)



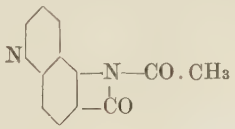
5-Methyl-4-azetamino-azetanthranil, Schp. 166,2°, 4-Nitroazetanthranil-5-karbonsäure, Schp. 274,4°. Bogert und Kropff, Am. Soc. **31**, 841; C. **1909**, II, 1233.

Methoxalylanthranil, Schp. 177,5°, Aethoxalylanthranil, Schp. 129—130°. Bogert und Gortner, Am. Soc. **32**, 119; C. **1910**, I, 748.

4-Azetamino-azetanthranil, Schp. 220°, 5-Azetamino-azetanthranil, Schp. 253°. Bogert, Amend, Chambers, Am. Soc. **32**, 1297; C. **1910**, II, 1616.

m-Nitrobenzoylanthranil, Schp. 167—168°, p-Nitrobenzoylanthranil, Schp. 207°. Bogert, Gortner und Amend, Am. Soc. **33**, 949; C. **1911**, II, 561.

Laktam der 5-Azetaminochinolin-6-karbonsäure,



Schp. 190°. Bogert und Fisher, Am. Soc, **34**, 1569; C. **1913**, I, 299.

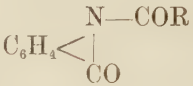
4,5-Dimethylazetanthranil, Schp. 263,5°.

3-Methylazetanthranil-5-karbonsäure, Schp. 285—286°. Bogert und Bender, Am. Soc. **36**, 568; C. **1914**, I, 1582.

Siehe ferner Niementowski, Anz. d. Akad. Wiss. Krakau **1902**, 232; C. **1902**, II, 122.

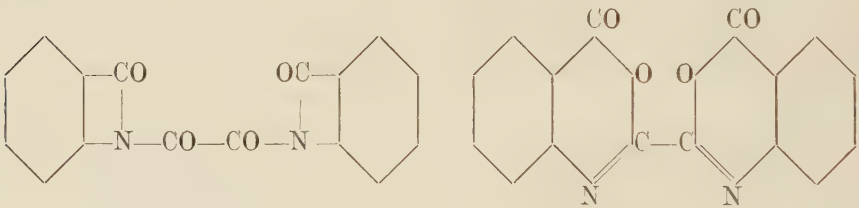
[1]) Ann. d. Chem. **367**, 124.

Sie sagen, dieser Unterschied sei nicht begreiflich, wenn man den Azylanthranilen die Formel



gibt. Beide Gruppen von Anthranilsäurederivaten müßten sich dann bei der Anhydridbildung gleich verhalten. Diese Argumentation scheint nicht plausibel zu sein. Es ist vielmehr so zu schließen, daß die Bildung der Dianthranilide stattfindet, wenn die Möglichkeit zur Bildung der einfachen Azylanthranile durch den eingetretenen Substituenten unmöglich gemacht wird oder aus anderen Gründen nicht erfolgt. Siehe S. 387.

Durch Erhitzen von Oxalylbisanthranilsäure mit Essigsäureanhydrid ist von Bogert und Gortner[1]) Oxalylbisanthranil erhalten worden, dem je nach der einen oder anderen Konstitutionsauffassung die folgenden Symbole zukommen:



Ganz rein erhält man diese Substanz durch Erhitzen von Oxalylanthranilsäure mit einem großen Ueberschuß von Essigsäureanhydrid bis zur Lösung. Nach eventueller Filtration scheidet die Flüssigkeit bei weiterem Kochen Oxalylbisanthranil in der Hitze kristallisiert ab.

Nach derselben Methode läßt sich auch das Malonylbisanthranil erhalten. Die dazu nötige Malonylbisanthranilsäure ist von v. Pollack[2]) beschrieben, aber nicht rein erhalten worden. Die nach seiner Vorschrift dargestellte Säure enthält in der Regel nur wenig der gesuchten Substanz, die aber durch Natriumazetatlösung leicht abgetrennt werden kann. Bequemer erhält man die reine Verbindung durch Einwirkung von Malonylchlorid auf eine ätherische Anthranilsäurelösung; analog läßt sich Oxalylanthranilsäure darstellen. Oxalylbisanthranil wird auch direkt aus Oxalylchlorid und Anthranilsäure in Pyridinlösung erhalten;

[1]) Am. Soc. **32**, 122.
[2]) M. **26**, 327.

bei Anwendung von Malonylchlorid unter diesen Bedingungen entsteht dagegen ein Farbstoff.

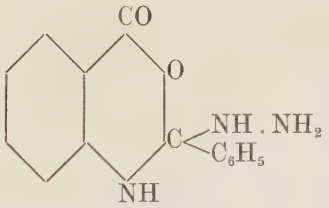
Als einzige charakteristische Reaktion der Azylanthranile ist die Bildung von Chinazolonen bei der Einwirkung von Basen zu erwähnen, welche von Bogert[1]) und seinen Schülern an zahlreichen Beispielen studiert worden ist. Sie erfolgt nach dem Schema:

In dieser Weise wird die Umsetzung sowohl von Bogert als auch von Anschütz[2]) interpretiert. Letzterer hat mit Schmidt und Greiffenberg den Mechanismus der Reaktion untersucht und findet, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Azetanthranil Azetyl-o-aminobenzamid entsteht, welches bei Behandlung mit Alkali in das Chinazolin übergeht:

Infolgedessen erhält man durch Wechselwirkung von Anilin oder Phenylhydrazin in der Hitze auf Azetanthranil direkt die entsprechenden Chinazolone. Bei der Einwirkung dieser Basen auf Benzoylanthranil bleibt dagegen die Reaktion auch in der Hitze bei den primären Aufspaltungsprodukten stehen.

Man könnte hier den Einwand machen, daß die Metoxazonform Laktoncharakter besitzt und demnach auch für diese Formel die Umsetzung Geltung haben dürfte.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht[3]), daß Benzoylanthranil in alkoholischer Lösung Hydrazin bei Zimmertemperatur addiert und eine gut kristallisierte Substanz bildet, die kein Säurehydrazid ist, sondern die Formel



[1]) Am. Soc. **27**, 649 und weitere Arbeiten.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3480. Dort wird die ältere Bezeichnung „Miazine" gebraucht.

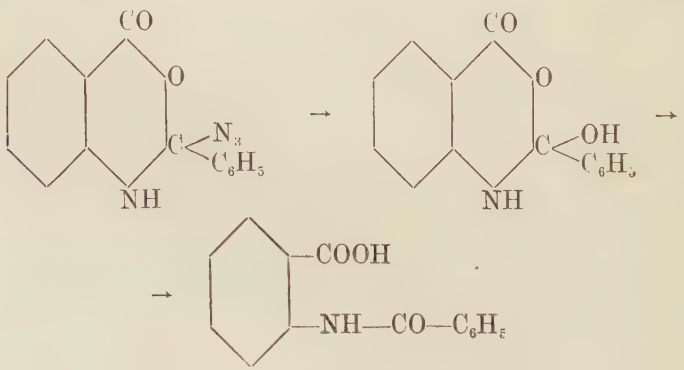
[3]) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1183.

besitzen muß, die als 3-Phenyl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon zu bezeichnen wäre. Dies ergibt sich daraus, daß die Substanz Laktoncharakter besitzt und durch vorsichtiges Erwärmen mit Alkali zu einer Oxysäure sich aufspalten läßt, welche nur in alkalischer Lösung beständig ist und beim Ansäuern mit Essigsäure das Lakton zurückbildet. Sie gleicht darin dem Phthalophenon, welches, wenngleich schwerer, Wasser aufnimmt und beim Ansäuern wieder Phthalophenon gibt. Dies geschieht auch, wie der Versuch ergab, bei beiden Verbindungen allmählich durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung.

Zur Darstellung des 3-Phenyl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazons wurde 1 Teil Benzoylanthranil mit 60 Teilen absolutem Alkohol durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, etwas abgekühlt und 2 Teile 50%iges Hydrazinhydrat zugegeben, worauf bei weiterem Abkühlen das Reaktionsprodukt alsbald in feinen, farblosen Nadelbüscheln sich ausschied. Die Substanz kristallisiert aus Essigester, sowie aus Alkohol in Nadeln. Die in der ersten Art erhaltenen schmelzen bei 187—188° unter Gasentwicklung, die aus Alkohol dagegen 4° höher, ohne daß anscheinend ein chemischer Unterschied besteht. Die Mischprobe zeigt einen in der Mitte liegenden Schmelzpunkt und beim Aufbewahren sinkt derselbe allmählich. F e h l i n g sche Lösung wird in der Hitze reduziert.

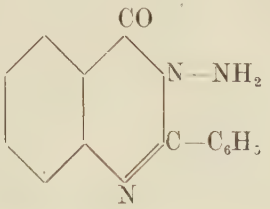
Um die Laktonnatur der Substanz zu zeigen, erhitzt man 0,5 g mit 5 g Wasser und 10 g 7%iger Natronlauge auf lebhaft siedendem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln, bis die Substanz gerade in Lösung geht, und kühlt dann sofort ab. Bei einiger Uebung trifft man leicht den Punkt, bei dem die Flüssigkeit nachher nur wenig unveränderte Substanz und Umlagerungsprodukt suspendiert enthält, während sich das Salz der Oxysäure in Lösung befindet.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung bildet sich ein Azid, welches beim Erhitzen mit Alkali in Benzoylanthranilsäure übergeht:



Letztere entsteht auch aus der Hydrazinoverbindung mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen.

Beim Erhitzen mit Essigsäure geht das Additionsprodukt in ein Chinazolon, nämlich 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon



über. Man erwärmt zweckmäßig in der 15fachen Menge 60%iger Essigsäure auf dem Wasserbade eine Viertelstunde und gibt dann allmählich Wasser zu, worauf in der Hitze Kristallisation erfolgt. Die gleiche Reaktion findet statt, wenn man mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt; nach erfolgter Lösung scheidet sich bald das Chinazolon kristallisiert ab.

Die analoge Verbindung, das 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (nach Richter 3-Amino-4-keto-2-methyl-3,4-dihydro-1,3-benzdiazin) ist von Bogert und Gortner[1]) aus Azetanthranil und Hydrazinhydrat in der Hitze erhalten worden. Beim Zusammengeben der Reagentien in der Kälte läßt sich auch hier das primäre Produkt fassen.

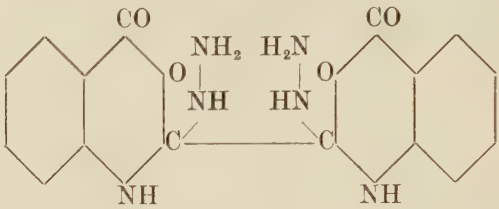
Unter Berücksichtigung der Arbeit von Anschütz sollte man erwarten, daß die Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf die Azylanthranile Säurehydrazide wären; aber die Reaktion erfolgt anscheinend leichter, da das Molekül dem reaktionsfähigen Hydrazin einen neuen Angriffspunkt bietet. Auch zeigen die Substanzen, wie dargetan, einen anderen Charakter, als man sie bei den Hydraziden findet.

Versuche, das Säurehydrazid der Benzoylanthranilsäure darzustellen, mißlangen sowohl vom Ester wie vom Amid aus; beide traten nicht in Reaktion. Auch war es nicht möglich, das Chlorid der Säure zu gewinnen, da beim Erhitzen mit Thionylchlorid sich im wesentlichen Benzoylanthranil bildete. Ebenso konnte Azetylanthranilsäurehydrazid nicht erhalten werden.

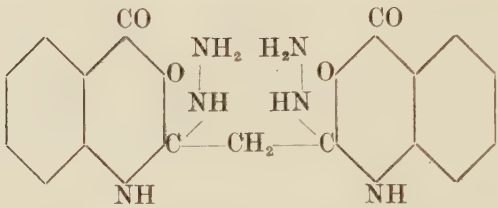
Die Auffassung von der Konstitution dieser zunächst entstehenden Additionsprodukte findet nun eine willkommene Ergänzung in dem Verhalten des erwähnten Oxalylbisanthranils und Malonylbisanthranils.

[1]) Am. Soc. **31**, 944.

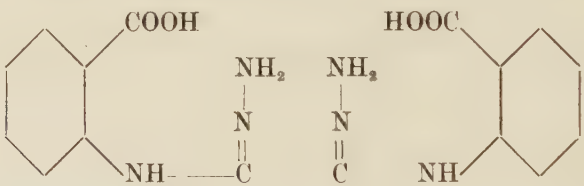
Auch hier addiert sich in gleicher Weise zweimal Hydrazin und liefert für den ersten Fall 3-Bis-(3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon),



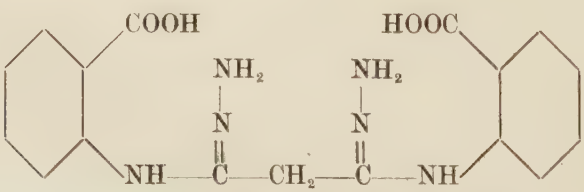
für den zweiten 3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon)



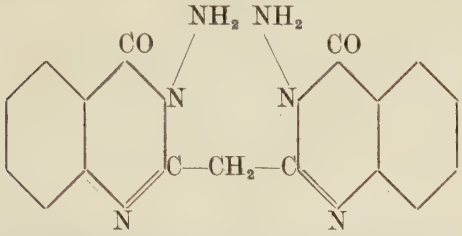
Aber die bei der Behandlung mit Alkali zunächst entstehenden Oxysäuren spalten Wasser ab und geben beim Ansäuern nicht die ursprünglichen Laktone zurück, sondern Hydrazonkarbonsäuren, also Oxalyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon



und Malonyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon



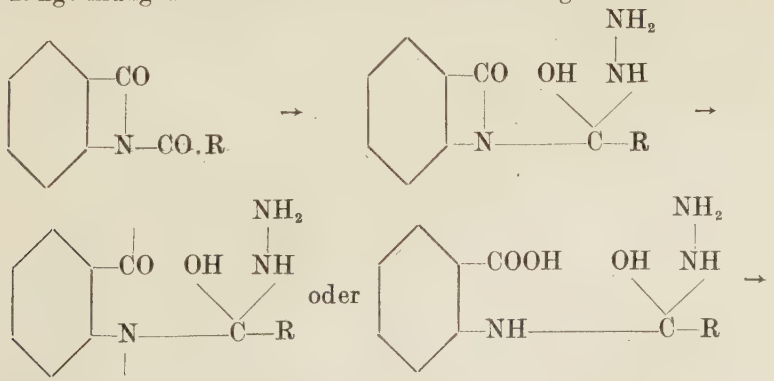
Beim Erhitzen in essigsaurer Lösung geht das Additionsprodukt von Malonylbisanthranil und Hydrazin leicht in Methylen-2-bis-(3-amino-4-chinazolon)



über, während die Oxalylverbindung eine andere, nicht einheitliche Umsetzung erleidet, die nicht näher verfolgt wurde.

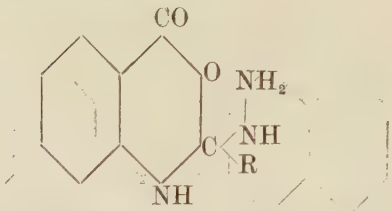
Die Bildung der primären Additionsprodukte ist nun dazu angetan, eine Entscheidung bezüglich der beiden möglichen Formeln der Azylanthranile herbeizuführen. Von der sogenannten Metoxazonform würden sich die Substanzen durch eine Addition an die Gruppe $-N=C<^{R}$ direkt ableiten. Eine solche Reaktion ist aber bisher nicht bekannt geworden, und der Versuch ergab, daß Chinaldin in alkoholischer Lösung selbst bei längerem Kochen mit Hydrazinhydrat unangegriffen bleibt, während Benzylidenanilin in der Kälte in Benzalazin übergeht und o-Nitrobenzylidenanilin in o-Nitrobenzalhydrazon. Auch sollte nach der Untersuchung von J. Wedel[1]) über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Laktone eine dementsprechende Reaktion unter Bildung eines Säurehydrazides eher zu erwarten sein.

Dagegen findet die Erklärung der Bildung der Hydrazinadditionsverbindungen keine Schwierigkeit vom anderen Symbol aus, und die Reaktion verläuft über das zunächst sich bildende Anlagerungsprodukt (solche Substanzen sind ja sogar in einzelnen Fällen beständig)[2]), worauf dann Ringöffnung und neuer Zusammenschluß erfolgt:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 766.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3006; Ann. d. Chem. **270**, 300; Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 66.



Damit ist das Vorhandensein des viergliedrigen Ringes in den Azylanthranilen bewiesen, und es ergibt sich ferner aus den hier beschriebenen Tatsachen, daß alle Azylanthranile dieselbe Konstitution besitzen, wobei aber die Festigkeit des Viererringes starken Schwankungen unterworfen ist. So wird Azetanthranil von verdünnter Natronlauge beim Stehen ziemlich rasch, Benzoylanthranil in etwa 7 Stunden, Malonylbisanthranil in 2—3 Tagen gelöst; Oxalylbisanthranil wird mäßig schnell in das schwer lösliche Natriumsalz der Oxalylanthranilsäure umgewandelt.

Englands Kampf um den naturwissenschaftlichen Unterricht.

Aus dem Englischen übertragen und eingeleitet

von

Prof. Dr. **H. Grossmann,**
Privatdozent an der Universität Berlin.

Zur Einführung.

„Das Regiment der Schulmeister ist vorüber. Auch dieses Joch hat die neuere Zeit abgeworfen und sich freigemacht. Gebildetsein und die sogenannten alten Klassiker verstehen wird nicht mehr für ein und dasselbe genommen. Man hat endlich eingesehen, daß die Kenntnis der göttlichen Werke nützlicher ist als die der Menschen, daß es besser ist, die Natur in ihren vielfältigen Beziehungen zum Leben kennen zu lernen als die toten Sprachen aus einer Zeit, die nur noch durch den Faden der Geschichte mit der unserigen zusammenhängt.

Das frühere Lehrsystem war ein förmliches Gleichmachungssystem. Die Knaben wurden genau so unterrichtet, als wenn sie alle wieder Schulmeister werden sollten, und sie mußten eine Menge Dinge lernen, die sie weder zu würdigen noch anzuwenden wußten. Heutzutage ist es anders. Naturkunde und Mathematik sind Hauptgegenstände des Schulunterrichts in den Gewerbe- und Bürgerschulen geworden, und auf der Universität hört der Jurist und der Theologe wie der Mediziner physikalische und chemische Vorlesungen. Sie können nicht mehr ohne diese Kenntnisse im praktischen Leben auftreten. Denn selbst in Gesellschaften, wo nicht gerade von Politik und Theater gesprochen wird, ist zu häufig von Gegenständen der Haushaltung und der Industrie die Rede, worüber nur der seine Meinung abgeben kann, der mit den Aufklärungen, welche Chemie oder Physik darüber geben, bekannt ist. Fast alle Gewerbe haben eine Grundlage, die auf chemischen oder physikalischen Gesetzen beruht. Wer sie nicht kennt, erliegt der Konkurrenz, wird von dem Klügeren

überflügelt und verarmt. Die Notwendigkeit und Nützlichkeit solcher Kenntnisse ist zu augenscheinlich, um nicht allgemein begriffen zu werden.

Daher findet jetzt ein Drang nach chemischem Wissen statt. Es ist, als sollte der Wissenschaft Genugtuung werden für die Teilnahmlosigkeit der früheren Generation."

In den obigen Ausführungen wird zweifellos manches durchaus modern anmuten, wenn man von der etwas altväterischen Ausdrucksweise absieht. Und doch finden sich diese Worte in einem bereits im Jahre 1836 in Berlin erschienenen Werke des bekannten und höchst originellen Technologen F. F. Runge, der an den Anfang seines Buches „Einleitung in die technische Chemie für jedermann" (Berlin 1836, Verlag der Sanderschen Buchhandlung) diese Ausführungen gestellt hat. Ob zu jener Zeit wirklich schon alle jene Voraussetzungen für eine so hoffnungsfreudige Beurteilung naturwissenschaftlicher und speziell chemischer Fragen in Deutschland zutrafen, kann allerdings wohl fraglich erscheinen, wenn man bedenkt, daß auch heute noch weite Kreise des deutschen Volkes den Naturwissenschaften leider ohne tieferes Interesse gegenüberstehen. Auch in England würde man wohl sicherlich trotz aller Feindschaft kein Bedenken tragen, den obigen überaus gesunden und zutreffenden Bemerkungen des „Teutonen" Runge begeistert zuzustimmen, denn in England hat man ja gerade in den letzten Jahrzehnten und besonders im Kriege die Erfahrung machen müssen, daß die mangelhafte Kenntnis der chemischen und physikalischen Grundlagen vieler Gewerbe dazu geführt hat, daß man „von dem Klügeren überflügelt worden ist".

Der Weltkrieg hat aber auch auf das englische Volk bezüglich des naturwissenschaftlichen Unterrichts höchst aufrüttelnd eingewirkt. Was die Bemühungen des großen Naturforschers Huxley und seiner Nachfolger nicht haben bewirken können, vermochte der auf vielen Gebieten der chemischen Industrie im Kriege eintretende Mangel schließlich doch herbeizuführen, nämlich die allgemeine Erkenntnis von der Notwendigkeit der Naturwissenschaften und ihrer Pflege für das Bestehen und die Wohlfahrt von Staat und Gesellschaft.

Daß diese Erkenntnis weite Kreise des englischen Volkes erfaßt hat, zeigt mit voller Deutlichkeit der im folgenden ins Deutsche übertragene Bericht über eine am 3. Mai 1916 in London abgehaltene Versammlung, die im Anschluß an einen viel bemerkten Aufsatz in der „Times" einberufen worden ist. Auch in Deutschland verdienen diese Ausführungen,

der Aufsatz der „Times" selbst, die Reden in der Versammlung und die zum Teil sehr bemerkenswerten Zuschriften hervorragender Vertreter der englischen Wissenschaft und des Wirtschaftslebens weitgehende Beachtung nicht nur in den Kreisen der Naturwissenschaftler. Manche Anregungen könnten auch in Deutschland, wo die Verhältnisse besonders auf dem Gebiet des Schulunterrichts ja erfreulicherweise doch weit günstiger liegen, wenn auch nicht ohne einen besonderen Vorbehalt, zustimmend aufgenommen werden. Das gilt vor allem für die praktische Durchdringung unseres deutschen Beamtentums mit naturwissenschaftlichem Geiste, der zwar keineswegs im Gegensatz zu der bisher bevorzugten mehr humanistischen Geistesrichtung zu stehen braucht. Erst vor kurzem hat im Preußischen Abgeordnetenhause am 11. Dezember der Abgeordnete Macco darauf aufmerksam gemacht, daß zur Erfüllung der großen Aufgaben der Zukunft eine wesentliche Vertiefung der wirtschaftlichen und technischen Kenntnisse notwendig sei. Wirtschaft und Technik beruhen aber ganz wesentlich auf den einzelnen Zweigen der Naturwissenschaft. Aus diesem Grunde wird man den Unterricht in den verschiedenen naturwissenschaftlichen Disziplinen auf den deutschen Schulen und Hochschulen auch nach dem Kriege mit aller Kraft fördern müssen. Eine verständnisvolle und weitsichtige Unterrichtspolitik wird dabei nicht nur an die Gegenwart denken, sondern auch der schicksalsschweren Zukunft ihre Rechte nicht vorenthalten dürfen.

Berlin, den 1. Januar 1917.

H. Grossmann.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Zur Einführung	411—413
Denkschrift über „die Vernachlässigung der Naturwissenschaften“	413—418
Die Resolutionen der Versammlung am 3. Mai 1916	419
Der Bericht über die Versammlung am 3. Mai 1916	420—467
Ansprache des Vorsitzenden Lord Rayleigh	420—422
Sir Ray Lankaster	422—424
Sir Edward Schaefer	424—430
Dr. Robert Bridges	430—433
F. Huth Jackson	434—436
Lord Montagu of Beaulieu	436—439
Dr. Macan	439—441
Colonel Crompton	441—442
Graf von Portsmouth	442—443
H. G. Wells	444—446
Sir H. H. Johnston	446—450
Prof. Poulton	450—452
Nowell Smith	452—455
Prof. Turner	455—456
Sir Ray Lankaster	456—460
Dr. L. R. Farnell	460—462
Dr. Shipley	462
Arthur Dyke-Acland	462—465
Sir Hugh Bell	465—466
Sir W. Phipson Beale	466—467
Nachträgliche Zuschriften an Sir Ray Lankaster zur Versammlung am 3. Mai 1916 (Herzog von Bedford, Reading, Thomas B. Strong, Charles Parsons, Prof. J. J. Thomson, Sir Guy Granet, Prof. Archibald Barr, Sir Robert Hadfield, Sir Thomas Wrightson, Colonel Cassal, Spenser Wilkinson, Prof. Alfred Marshall und R. Farrar.)	467—479

Die Vernachlässigung der Naturwissenschaften.

Bericht über die Verhandlungen auf der Versammlung in der Linnégesellschaft, Burlingtonhouse, Piccadilly, W, Mittwoch, den 3. Mai 1916. Vorsitzender Lord Rayleigh.

Einleitung.

Die beifolgende Denkschrift mit zahlreichen Unterschriften wurde am 2. Februar 1916 in der „Times" veröffentlicht und hierauf an eine Anzahl von Gelehrten, Pädagogen und Leitern industrieller Organisationen gesandt, um als Grundlage für eine am 3. Mai 1916 in London abzuhaltende Konferenz zu dienen, zu der alle, die sich mit dem Inhalt einverstanden erklären, eingeladen sind.

Die Vernachlässigung der Naturwissenschaften.

„Im vollen Gefühl der Verantwortlichkeit veröffentlichen wir die folgende Denkschrift über eine Frage, die unserer Ueberzeugung nach sofortige Aufmerksamkeit und energisches Handeln erfordert. Es handelt sich um öffentliche Interessen, und nur die Oeffentlichkeit allein kann sich damit befassen.

Es wird von allen Seiten zugegeben, daß wir seit Kriegsbeginn unter Hemmungen zu leiden hatten, die direkt und indirekt auf einen Mangel an Kenntnissen der Naturwissenschaften bei unseren Gesetzgebern und Verwaltungsbeamten zurückzuführen sind. Unter Naturwissenschaft verstehen wir die bekannten Tatsachen und Grundsätze der Mechanik, Chemie, Physik, Biologie, Geographie und Geologie. Nicht nur unsere höchsten Staatsminister zeigen diesen Mangel an naturwissenschaftlichen Kenntnissen, derselbe Uebelstand zeigt sich in fast allen Zweigen der Verwaltung. Wir begegnen dieser Unkenntnis im Unterhaus, sie wird vom großen Publikum geteilt, einschließlich einer großen Zahl der in industriellen und kaufmännischen Betrieben Tätigen. Eine rühmliche Ausnahme von

dieser Regel macht nur die Flotte und der Sanitätsdienst der Armee. In diesen beiden Stellen sind Erfolge erzielt worden durch Männer, die keineswegs an Mut, Selbstaufopferung und Pflichttreue ihren Brüdern nachstehen, aber eine naturwissenschaftliche Ausbildung erhalten haben.

Dieser schwere Uebelstand in unserer nationalen Organisation ist ja nichts Neues. In den letzten fünfzig Jahren hat man ständig die öffentliche Aufmerksamkeit auf diesen Umstand als eine Ursache unserer Schwäche und als eine Gefahr hingewiesen. Aber in der ganzen Geschichte der englischen Regierung war nur ein einziger Staatsminister von Beruf Naturwissenschaftler, der verstorbene Lord Playfair.

Wir beabsichtigen hier nicht, die Reihe der besonderen Umstände anzuführen, bei denen der Mangel an naturwissenschaftlicher Kenntnis das Ministerium und die Verwaltung zu Irrtümern geführt hat. Dies ist schon von anderer Seite geschehen; aber als ein Beispiel der beklagenswerten Unwissenheit wollen wir die öffentliche Erklärung eines Mitglieds der Regierung anführen — die unwidersprochen blieb —, daß seine Kollegen dafür entschuldigt werden müssen, daß sie nicht die Ausfuhr von Schweinefett nach Deutschland verhindert haben, da es erst in jüngster Zeit entdeckt wurde, daß das für die Erzeugung der Sprengstoffe verwendete Glyzerin aus diesem Fett erhalten werden kann. Tatsache aber ist, daß die Chemie der Seifenerzeugung und der damit verbundenen Herstellung von Glyzerin schon sehr alt ist. Damit derartige ernste Mißstände vermieden werden, ist es unbedingt notwendig, daß in der Regierung Männer sitzen, die wenn sie auch nicht gerade Sachverständige sind, dennoch soviel naturwissenschaftliche Kenntnisse besitzen müssen, daß sie für die Naturwissenschaft einen offenen Blick haben und Verständnis für ihre Anwendung, daß sie wissen, an wen man sich zu wenden hat, wenn besondere Kenntnisse erforderlich sind.

Unser Erfolg in der Jetztzeit und der schwierigen Zeit der Reorganisation nach dem Kriege hängt im großen Maße davon ab, ob unsere Führer und Leiter naturwissenschaftliche Methoden und den naturwissenschaftlichen Geist kennen. Sie müssen imstande sein, bekannte Wege zu bekannten Zielen rasch auszunutzen. Das Zeugnis der aus der Front Zurückkehrenden macht es klar, daß „unsere Leute aus Mangel an Kenntnissen zugrunde gehen".

Wie kann nun eine derartige Umwälzung, wie wir sie in den höheren und niederen Stellen der Verwaltung wünschen, erreicht werden? Offen-

bar kann dies nur erreicht werden durch eine große Aenderung in unserem Ausbildungssystem in den Kreisen, aus denen diese Beamten entstammen. Die Erziehung des Volkes, das dem gegenwärtigen Stand der Dinge zustimmt, muß dann der Aenderung in der Ausbildung der wohlhabenderen Kreise folgen. Seit mehr als fünfzig Jahren wird von denen, die von dem Wert der Kenntnisse der experimentellen Naturwissenschaft überzeugt sind, versucht, sie in die Schulen und Colleges Englands als wichtigen Teil der durch diese vermittelten Ausbildung einzuführen. Auf den ersten Blick schien es, daß diese Bemühungen erfolgreich waren, aber es ist klar, daß die alten Methoden und alt eingebürgerten Interessen ihre Herrschaft behalten haben, zum mindesten soweit dies die alten englischen Universitäten und großen Schulen betrifft. In Cambridge werden nur vier Colleges von Naturwissenschaftlern geleitet, in Oxford nicht eins. Von den 35 größten und bekanntesten öffentlichen Schulen haben 34 Humanisten als Direktoren. Die Naturwissenschaft ist nicht in dieser Reihe vertreten.

Die Prüfungen für die Aufnahme in Oxford und Cambridge sowie für die Stellen im Staatsbeamtendienst und in der Armee bestimmen in hohem Grade die Art der durch die Elementarschulen vermittelten Bildung. Die Naturwissenschaften sind als wünschenswerter Gegenstand für die Prüfungen für den Verwaltungsdienst aufgenommen, aber die Dinge liegen so, daß nur ein Viertel der Kandidaten sich der Prüfung in naturwissenschaftlichen Fächern unterziehen. Es lohnt sich nicht für sie; denn in Latein und Griechisch allein (einschließlich alte Geschichte) können sie 3200 Mark erhalten, in Naturwissenschaft dagegen höchstens 2400, und um dies zu erreichen, muß der Kandidat vier verschiedene Zweige der Naturwissenschaft wählen. Für die Aufnahme in Woolwich sind seit den letzten Jahren die Naturwissenschaften vorgeschrieben, aber für Sandhurst sind sie immer noch fakultativ. Dieses College ist wahrscheinlich das einzige militärische Institut in Europa, bei dem die Naturwissenschaften nicht im Lehrplan aufgenommen sind. Der Erfolg dieses Prüfungssystems, nicht nur bei den erfolgreichen Kandidaten, sondern bei allen großen Schulen und alten Universitäten, die notwendigerweise, wie die Dinge heute liegen, die gleichen Ziele und Interessen verfolgen, ist eine Vernachlässigung des Studiums der Naturwissenschaften und eine gleichgültige, um nicht zu sagen verächtliche Haltung ihnen gegenüber.

Der einzige und erfolgversprechende Weg zur Aenderung dieser Verhältnisse, der uns besser ausgebildete Beamte und auch eine richtige Wertschätzung der Naturwissenschaft in allen Kreisen der Bevölkerung vermitteln kann, liegt in den Händen der Gesetzgebung, und nur darin allein. Wenn ein Gesetz angenommen würde, das die Prüfungsstellen im Heer und in der Zivilverwaltung anweist, den naturwissenschaftlichen Fächern bei den Prüfungen eine vorherrschende, zum mindesten aber gleiche Stellung zu geben und dafür zu sorgen, sie zu einem Teil der richtigen Ausbildung zu machen und nicht zu einem Ansporn zur Büffelei, dann können wir das Ziel, das wir im Auge haben, erreichen. Die Naturwissenschaften würden in unseren Schulen den ihnen gebührenden Platz einnehmen und die für das nationale Wohl notwendige Wertschätzung erreichen. Eine allgemeine Anerkennung und allgemeines Verständnis für die Naturwissenschaften würde sich entwickeln, und unsere Beamten aller Art sowie nicht minder die Parlamentsmitglieder würden sich schämen über ihre Unkenntnis der naturwissenschaftlichen Fächer, so wie sie sich jetzt vielleicht schämen würden, wenn man sie mangelhafter Kenntnisse in der Arithmetik überführte. Allmählich, nicht sofort, würden Naturwissenschaftler von Beruf an Zahl zunehmen und in der öffentlichen Wertschätzung gewinnen. Vielleicht könnte das Handelsministerium ersetzt werden durch ein Ministerium für Naturwissenschaft, Handel und Industrie. Die Oeffentlichkeit würde dann fordern, daß im Prisengericht wissenschaftliche Erfinder und Entdecker sitzen und ebenso solche Leute in der Staatsverwaltung.

In dieser Hinsicht verlangen wir auch, daß die Wähler von ihren Kandidaten fordern sollen, daß sie mit dazu beitragen, auf gesetzgeberischem Wege eine gründliche Reform des Prüfungswesens für alle Staatsstellen in dem von uns angedeuteten Sinne herbeizuführen.

Unser Wunsch und unser Ziel ist es, die Aufmerksamkeit auf diese Frage zu lenken, nicht etwa im Interesse der Naturwissenschaftler, sondern im Interesse einer Reform, die für den Fortbestand Englands als Großmacht von höchster Wichtigkeit ist."

Es folgen die Unterschriften hervorragender Männer.

Folgende Resolutionen wurden dann der Versammlung am 3. Mai 1916 vorgelegt und angenommen:

„1. Die Versammlung ist der Ansicht, daß es zur Förderung der nationalen Leistungsfähigkeit in der nächsten Zukunft dringend notwendig ist, die Naturwissenschaften zu einem wesentlichen Teil des Lehrplans an allen großen Schulen Englands zu machen, und daß sie bei den Aufnahmeprüfungen an den Universitäten von Oxford und Cambridge wie auch an den neueren Universitäten Prüfungsgegenstand sein sollen.

2. Es ist im höchsten Maße wünschenswert, daß die Regierung die große Macht, die sie zur Förderung des Studiums der Naturwissenschaft und dadurch zur Steigerung der Leistungsfähigkeit der englischen Staatsbeamten besitzt, ausübt, indem sie erstens bei den Prüfungen für den Verwaltungsdienst in England und Indien großes Gewicht auf die Naturwissenschaften legt, und indem sie zweitens einige Kenntnisse der Naturwissenschaft von allen Kandidaten bei der Aufnahme in Sandhurst fordert.

3. Die Versammlung ist der Ansicht, daß die in Resolution 2 angegebene Methode die einzige brauchbare zur Erreichung der gewünschten Aenderung in der Haltung der Schulen und Colleges Englands gegenüber den Naturwissenschaften ist und sich empfiehlt, um die Kenntnisse und das Verständnis für die Naturwissenschaften zu verbreiten. Da die Erfolge derartiger Aenderungen sich erst im Laufe der Jahre zeigen können, ist es dringend notwendig, daß die Angelegenheit sofort von der Regierung aufgenommen wird.

4. Der Ausschuß soll ermächtigt werden, alle Schritte zu unternehmen, die er für geeignet hält, um die Angelegenheit der Regierung zur Kenntnis zu bringen."

Es folgt die Liste der Behörden, Schulen und Gesellschaften, die der Denkschrift beistimmten und Vertreter zu der Versammlung am 3. Mai entsandten, ferner eine Liste von Männern, die sich mit der Denkschrift einverstanden erklärten, aber verhindert waren, der Versammlung beizuwohnen, endlich die Liste der Teilnehmer an der Versammlung.

Die Vernachlässigung der Naturwissenschaften.

Der Vorsitzende: Meine Herren, ich brauche wohl nicht auf die Entstehungsgeschichte dieser Versammlung einzugehen. Nach mir wird Sir Ray Lankaster sprechen, in dessen Händen die Organisation lag, und der Ihnen alles besser erklären kann, als ich es könnte.

Ich möchte jedoch nur einige wenige Worte sagen, um den Standpunkt besser klarzumachen, den ich in der Frage einnehme, über die wir hier beraten. Ich glaube, alle Anwesenden werden mit mir darin übereinstimmen, daß die Naturwissenschaften einen breiteren Platz in der allgemeinen Bildung einnehmen sollten. (Hört, hört!) Die Unwissenheit, der man, man kann wohl sagen, in allen Gesellschaftsklassen, vielleicht in den höchsten ebensosehr wie in den anderen auf dem Gebiete der Naturwissenschaften begegnet, ist wahrlich beklagenswert. Viele scheinen kaum zu wissen, daß es überhaupt so etwas wie Naturwissenschaften gibt. Wenn wir zur Frage der Bildung und Erziehung kommen, dann finden wir immer, daß wir keine Zeit haben, doch glaube ich, daß, wenn wir die Zeit fänden, dies dazu führen wird, die klassischen Fächer in größerem oder geringem Maße aus der bevorzugten Stellung, die sie jetzt einnehmen, zu verdrängen. Ich glaube nicht, daß irgendeiner unter uns wünscht, die klassischen Fächer in England oder irgendeinem anderen Land vernachlässigt zu sehen. (Hört, hört!) Nein, wir wünschen, Vermittler der alten Gedanken zu besitzen. Ich glaube ferner, daß es gewisse Menschen gibt, für die die klassische Bildung auf dem mehr oder weniger vorgezeichneten Weg vielleicht die geeignetste ist, aber für die Mehrzahl der Schulknaben, glaube ich, ist es absurd, sie mit der Sprache und Literatur der Alten zu belasten. Es ist ja bekannt, daß mit den Durchschnittsknaben dieser Erfolg nicht erreicht wird. Ich selbst war ein Durchschnittsschüler, und besonders in klassischen Fächern kann ich aus Erfahrung sprechen. Ich war nicht unter dem Durchschnitt, aber ich weiß, daß die langen Jahre, die ich den klassischen Fächern widmete, zum größten Teil verloren sind,

wenn ich auch zweifellos etwas davon gehabt habe, aber wenigstens in meinem Fall und auch bei den meisten meiner Freunde ist der Gedanke von der richtigen Wertschätzung der Sprache und Literatur der Griechen bloßer „Humbug". (Gelächter.)

Es könnte der Einwand erhoben werden, wie steht es mit der klassischen Bildung der Knaben, bei deren Ausbildung die Naturwissenschaften vorwiegende Pflege erfahren haben? Es ist das eine wichtige Frage. Ich glaube, die Mehrzahl der Naturwissenschaftler kann nicht einer mangelhaften literarischen Bildung geziehen werden. In der Tat viele von ihnen schreiben ein ganz vorzügliches Englisch. (Hört, hört!) Aber alle, die etwas mit den Prüfungen in Naturwissenschaft zu tun haben, werden sicherlich zugeben, daß wieder andere darunter sind, deren Englisch beklagenswert ist.

Ich glaube, es ist wichtig, in dieser Frage unsere Meinungen zu klären. Ein Bundesgenosse meiner Ansicht, der vor ein paar Jahren verstorbene Henry Sidgwick, der seine Laufbahn mit einer klassischen Bildung in Cambridge begann, pflegte zu sagen, daß das große Hindernis für eine literarische Bildung die klassischen Fächer — und ich glaube, er sagte, das Griechische — seien. Dies war seine persönliche Ansicht. Man glaubt, durch das Griechische eine humanistische Bildung zu erhalten und erhält zum Schluß gar keine. Meine persönliche Ansicht ist, daß die modernen Sprachen in vieler Hinsicht diesem Ziele dienen, wenn sie in geeigneter Weise gelehrt und in geeigneter Weise angewandt werden, was jetzt aber häufig nicht geschieht. Was nun den naturwissenschaftlichen Unterricht selbst betrifft, so sind hier berufenere Redner anwesend, als ich es bin. Ich habe keine genügende Erfahrung über den Unterricht, aber ich möchte nur meine Meinung aussprechen, daß nur zu häufig versucht wird, zuviel zu lehren. Ich glaube, man soll nach Einfachheit streben, und jedenfalls, wenn ein allgemeiner naturwissenschaftlicher Unterricht eingeführt werden soll, muß die größte Einfachheit beim Unterricht walten, und man muß darauf sehen, daß in geeigneter Weise gelehrt wird, und daß es nicht wie bei dem jetzigen System geschieht.

Dies nur zur Einleitung. Es stehen 28 Redner auf der Liste, und ich glaube, Sie werden daher die Kürze meinerseits entschuldbar finden. Wahrscheinlich werde ich auch bei den anderen darauf sehen müssen. Ich glaube jedoch, daß für die Begründung der Resolutionen eine Zeitbeschränkung auf 8 Minuten notwendig sein wird, wenn wir in angemessener Zeit fertig sein wollen. Es sind zahlreiche Redner, wie ich gerade aus der Liste ersehe, die auserwählt wurden, um so weit als möglich

den richtigen Standpunkt zu vertreten und denen beizubringen, die anderer Ansicht sind. Ich glaube daher, daß bei dieser langen Rednerliste es für uns unmöglich sein wird, noch andere Redner zu hören. Ich überlasse die Entscheidung hierüber der Versammlung.

Nach diesen wenigen einleitenden Worten erteile ich das Wort Sir Ray Lankaster, um uns auseinanderzusetzen, was uns heute hier zusammenführt. (Beifall.)

Sir Ray Lankaster: Mylord, meine Damen und Herren. Es ist wohl nötig, kurz die Entstehungsgeschichte und den Zweck der heutigen Versammlung auseinanderzusetzen. Ich möchte sofort erklären, daß sie keinen politischen Charakter hat, keine Parteiversammlung ist. Auch ist es keineswegs ein Versuch, die Ziele einer besonderen Partei oder einzelner Personen hervorzuheben und mit dem Staat in Konflikt zu kommen. Es ist eine rein patriotische Bewegung, die bei vielen in den ersten Kriegstagen und auch später durch die fast an Verzweiflung grenzende Furcht erregt wurde, daß infolge des Mangels an naturwissenschaftlichen Kenntnissen in den verschiedenen Verwaltungsbehörden gewisse Mißgriffe und Fehler gemacht worden sind.

Wir, und ich selbst, wünschen keineswegs auf die Einzelheiten einzugehen. Sie alle wissen sehr gut, daß wir es unterließen, ein Ausfuhrverbot für Baumwolle nach Deutschland zu erlassen, wie dies mein Freund Sir William Ramsay forderte, dessen Abwesenheit wir alle sehr bedauern; ich fürchte, er ist schwerkrank, ich hatte aber von ihm ein Schreiben, in welchem er seine Sympathie für unsere Versammlung zum Ausdruck brachte. Er bestand damals darauf und erklärte es für einen Mißgriff, die Einfuhr von Baumwolle zu gestatten. Dies war allen bekannt, die mit der Erzeugung von Explosivstoffen zu tun haben.

Weiter war eine seltsame Unkenntnis und eine lässige Haltung in der Fettfrage im Zusammenhang mit der Glyzerinerzeugung vorhanden, und so gibt es noch viele Fälle dieser Art.

Als es sich um die Verwaltung und Entwicklung unserer Munitionserzeugung handelte, zeigte sich wiederum die außerordentlich große Unkenntnis auf seiten derer, die sich darum zu kümmern hatten. Es wurden verschiedene Lieferungsbedingungen mit größter Genauigkeit ausgearbeitet und auf die genaue Innehaltung bestanden, mit großem Zeitaufwand und unnötigen Ausgaben von Tausenden und Millionen, und dies nur, weil die Personen, die mit dieser Aufgabe betraut waren, keine genügende Vorsorge getroffen hatten und keine Kenntnisse besaßen.

Weiter ist die Frage der chemischen Produkte, mit denen wir uns vor dem Krieg auch nicht eingedeckt haben. Wir bezogen die wichtigsten Materialien für unsere Sprengstoffe aus Deutschland. Wir hatten keine Möglichkeit, Stoffe wie Aceton, das für die Sprengstoffe nötig ist, zu erzeugen. Das war ein grober Fehler von seiten unserer Arsenale, aber schließlich wurde Aceton mit Hilfe eines russischen Chemikers in Manchester[1]) hergestellt. Solchen Verhältnissen standen wir gegenüber.

Es tritt dann die Frage auf, wie sich die Dinge gestalten werden, sobald der Krieg beendet ist, wo es für England notwendig sein wird, wieder einen hervorragenden Platz in der Industrie einzunehmen, verlorene Gebiete wiederzugewinnen und auch festen Fuß zu fassen in Gebieten, die bisher vom Feinde besetzt waren. Wir alle waren uns bewußt, daß wir für diesen Zweck nicht gut ausgerüstet sind. Es wurde daher von einigen von uns eine Denkschrift ausgearbeitet und an die Gelehrten gesandt, eine Denkschrift, die sich betitelte: „Die Vernachlässigung der Naturwissenschaften". Diese Denkschrift wurde in der „Times" veröffentlicht. Sie ist von 36 mehr oder weniger hervorragenden Gelehrten, Mitgliedern der Royal Society und anderen unterschrieben, von denen auch viele heute hier anwesend sind. Es wurde darin betont, daß eine zweckmäßige Ausbildung unbedingt notwendig ist, um den gegenwärtigen Stand der Dinge zu verbessern. Wir fordern mehr allgemeine und spezielle Kenntnisse in den Naturwissenschaften. Es wurde auch betont, daß keine Schritte unternommen werden können, indem man Universitäten oder Schulen dazu bringt, in anderer Weise vorzugehen, als sie es bisher tun. In den letzten siebzig Jahren hat man auf sie so eingewirkt. Sie werden in dem Berichte des Magdalen College in Oxford finden, daß Dr. Daubeny sehr viel im Jahre 1840 über die Frage sprach, mit der wir uns jetzt nach siebzig und mehr Jahren befassen, und seitdem hat man sich immer damit beschäftigt. Die Universitäten und Schulen sind aufgefordert worden, ihre Haltung zu ändern, aber wir sind nicht imstande, ihren Lehrplan und ihre Haltung zu ändern infolge ihres Wettbewerbs untereinander, und ferner auch, weil sie durch die Abgaben, die von den Eltern der Schüler gezahlt werden, erhalten und unterstützt werden.

Der einzige Angriffspunkt für eine Aenderung dürfte ein Vorgehen

[1]) Wahrscheinlich handelt es sich um den Dr. Weizmann.

von seiten der Regierung sein, aber es ist eine auffallende Tatsache, daß die Regierung die Naturwissenschaften nicht fördert, da sie bei den Staatsbeamten keine naturwissenschaftlichen Kenntnisse fordert. (Hört, hört!) Würde die Regierung auf einem gewissen Maß naturwissenschaftlicher Kenntnisse bestehen — ich meine nicht nur, daß sie naturwissenschaftliche Fächer bei den Prüfungen zuläßt, sondern daß sie sie auch unmittelbar fordert — und würden gewisse naturwissenschaftliche Kenntnisse bei der Qualifikation für den Heeresdienst verlangt werden, dann würde dies auf den Lehrplan der Schulen großen Einfluß haben.

Wie ich schon sagte, wurde die Denkschrift veröffentlicht, und da wir sahen, daß sie große Aufmerksamkeit und viel Interesse erregte, gingen wir noch weiter. Einen kräftigen Rückhalt erhielt die Denkschrift durch die Professoren des Imperial College of Science, die alle den Aufruf unterzeichneten, der dann durch Herrn Arthur Acland dem Vorsitzenden des Vorstandes des College, Lord Crewe, überreicht wurde und wohlwollende Aufnahme fand. Dies legte uns den Gedanken nahe, daß es wohl wünschenswert wäre, eine Versammlung aller interessierten Kreise einzuberufen, um im Geiste der Denkschrift Beschlüsse zu fassen und um Wege zu finden, diese Resolutionen dann durch eine Deputation der Königlichen Regierung vorzulegen. Wir werden noch des näheren diese Frage zu erörtern haben, erstens ob wir eine derartige Deputation wählen sollen und wie die Zusammensetzung derselben beschaffen sein soll.

Dies wollte ich Ihnen zur Einleitung über die Resolutionen, die Ihnen allen bekannt sind, sagen. Es handelt sich um vier Resolutionen, von denen drei allgemein gehalten sind. Wir haben dafür gesorgt, daß wir zur Begründung dieser Resolutionen hervorragende Männer gewonnen haben.

Ich könnte sagen, daß dies keine Versammlung ist, in der Diskussionen gehalten oder Meinungsverschiedenheiten zum Ausdruck gebracht werden. Ich glaube, wir alle stimmen in der Hauptfrage überein. Es ist eine Versammlung des Vertrauens, und wir sind hier vereint, um dieses Vertrauen zu bestätigen und der Welt kund zutun. (Beifall.)

Sir Edward Schaefer: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Die Resolutionen, die ich Ihnen vorzulegen die Ehre habe, bedürfen nur wenige Worte der Empfehlung vor einer Versammlung von Wissenschaftlern. Wir müssen uns aber vor Augen halten, daß wir nicht die Wissenschaftler zu überzeugen haben, und daher dürfte

es notwendig sein, klar auseinanderzusetzen, was wir wünschen und warum wir es wünschen.

Ich schlage vor, zunächst festzustellen, was wir nicht wünschen. Der Grund, warum ich dies tue, ist der, daß unsere Ziele in der Vergangenheit stark verkannt worden sind und zweifellos auch in Zukunft mißverstanden werden dürften. Indem wir die Ansicht aussprachen, daß die Naturwissenschaft das Studium des Griechischen und Lateinischen aus der hervorragenden Stellung, die diese Gegenstände im Lehrplan unserer Schulen einnehmen, verdrängen soll, wurde uns der Vorwurf gemacht, wir wünschten jeden Unterricht außer dem unseres Faches zu beseitigen. Dieser Vorwurf ist grundlos. Niemals haben wir eine derartige Absicht geäußert. Keiner von uns wäre so töricht, zu wünschen, die alten Sprachen möchten nicht weiterhin einen wichtigen Zweig unseres Lehrplanes ausmachen. Wir verkennen nicht, daß eine gründliche Kenntnis des Griechischen und Lateinischen die Erzielung einer schönen Schrift- und Wortsprache fördert. Wir bewundern — einige von uns aus großer Entfernung — die wenigen Bevorzugten, die diese Vorzüge besitzen. Aber wir müssen bei der Frage der allgemeinen Ausbildung die Menge im Auge haben, und wir fragen uns — wir sehen uns im Kreise unserer Bekannten nach denen um, die das schätzenswerte Vorrecht hatten, in ihrer Jugend Latein und Griechisch zu lernen — wir fragen uns, ob bei der Mehrzahl irgendein Anzeichen dafür vorhanden ist, daß die Kenntnisse etwas tiefer als „unter die Haut" gingen (Gelächter), und ob die Vorteile, welche die zum größten Teil längst vergessene Erwerbung dieser Sprachen gebracht hat, wirklich des großen Zeit- und Müheaufwandes wert sind. Dies ist natürlich ganz verschieden von der Frage, die ich vielleicht auch mit Zustimmung unserer Gegner das „wissenschaftliche" Studium der klassischen Sprache und Literatur nennen möchte, und das nicht gefördert werden kann, indem man jedem Schuljungen, gleichviel, ob er hierzu geeignet ist oder nicht, Latein und Griechisch aufzwingt. Wir alle müssen ja zugeben, daß nicht genügend Zeit vorhanden ist, um im Lehrplan unserer Schulen die klassischen Fächer und die Naturwissenschaften in gleich angemessener Weise zu pflegen. Es ist daher sicherlich kaum zweckmäßig, Fächer fortzulassen, die sich für das spätere Leben als wertvoll erweisen, um dafür diejenigen Fächer beizubehalten, die nur für die Berufe von Wert sind, die eine höhere literarische Ausbildung erfordern. Wenn wir dies auch zugeben, so mag vielleicht die gründliche Kenntnis der klassischen Fächer gewisse Vorteile bieten, ich weiß aber nicht, ob dies notwendig ist zur Erzielung des besten Englisch. Ich erwähne dies nur, weil jüngst

von einem Verfechter unseres jetzigen Erziehungssystems behauptet wurde, daß wir ohne diese Kenntnisse nicht imstande wären, unsere Gedanken in unserer eigenen Muttersprache richtig auszudrücken. Die Unsinnigkeit dieser Behauptung ist klar zu einer Zeit, da wir den hundertsten Geburtstag des Dichters feiern, dessen unsterbliche Werke geschrieben wurden trotz seiner „geringen Kenntnisse im Lateinischen und seiner noch geringeren Kenntnisse im Griechischen" (small Latin and less Greek[1]). Vielleicht ist es nicht angezeigt, als Beispiel einen so hervorragenden Geist wie Shakespeare anzuführen. Er hätte, das fühlen wir, selbst mit einer vollendeten klassischen Bildung die Welt mit seinen wundervollen Einfällen beschenkt und seine Gestalten mit den Eigenschaften und Gefühlen ausgestattet, welche die Mitwelt vor dreihundert Jahren bewunderte und zweifellos weiter bewundern wird, solange die Welt besteht. Nichtsdestoweniger, wenn Shakespeare ein Absolvent von Eton oder Oxford gewesen wäre, dann wäre die Sprache, in die er seine Gedanken kleidete, sicherlich ganz anders gewesen, und ich glaube, daß auch unsere klassischen Gegner nur dankbar sind, daß er diesem Lehrplan entging. (Hört, hört!)

Ich will jedoch Shakespeare auf seinem unerreichten und unerreichbaren Gipfel lassen und nur den Namen eines Mannes nennen, John Bunyan. Hat einer der gewandten Essayisten des 18. Jahrhunderts einen reineren Stil geschrieben, als dieser Sohn des braven Färbers von Elstow, dessen literarische Studien sich hauptsächlich auf die Bibel beschränkten? Oder um ein Beispiel aus unserer Zeit zu wählen: Gab es einen besseren Redner als John Bright, „den großen Tribunen", dessen Aussprüche im einfachen kräftigen Englisch wie — Sie entschuldigen die teutonische Anleihe (!) — wie Hertzsche Wellen von ihm zu seinen Zuhörern gingen. Und noch ein anderer großer Redner und Schriftsteller, dessen Schüler sich zu nennen viele von uns stolz sind und dessen Geist heute bei uns ist, hat nicht die Vorteile einer klassischen Bildung genossen und ist doch der hervorragendste Autor des 19. Jahrhunderts, der seine Gedanken klar und deutlich ausgedrückt hat. Ich brauche wohl nicht zu erwähnen, daß ich von Thomas Henry Huxley spreche. (Beifall.)

Man hat uns ferner vorgeworfen, wir wünschten in unserer Begeisterung für die Naturwissenschaften auch Gegenstände wie moderne Geschichte, Geographie und das Studium der englischen Sprache und Literatur aus unserem Lehrplan zu verdrängen. Keine Anschuldigung könnte

[1]) Zitat aus Ben Johnson.

falscher sein. Wir erkennen voll an, daß diese Gegenstände einen wichtigen Teil unserer Ausbildung ausmachen müssen. Sie sind aus dem klassischen Lehrplan verdrängt worden, weil ihre unmittelbare Beziehung zu ihm zu entfernt war und die bei den Prüfungen verlangten Kenntnisse in den klassischen Fächern die ganze Zeit in Anspruch nahmen, welche die Schullehrer zur Verfügung hatten. Wir glauben jedoch, daß, wenn der größte Teil der Zeit gewonnen werden kann, wieder die Möglichkeit bestehen wird, sich diese Kenntnisse in dem Maße anzueignen, als es notwendig ist, um unsere Knaben und Mädchen zu wertvollen Bürgern und nützlichen Gliedern des englischen Weltreiches zu machen.

Wenn wir aber Gelegenheit haben sollen, uns unseren „Platz an der Sonne“[1]) zu behaupten, dann ist es unbedingt nötig, daß wir mit der Zeit mitgehen. Wir sind jetzt weit entfernt vom 18. Jahrhundert, in dem eine gründliche Kenntnis des Klassischen für das Um und Auf der Bildung angesehen wurde. Damals steckten die Naturwissenschaften noch in den Kinderschuhen. Im 19. Jahrhundert haben sie jedoch große Fortschritte gemacht, und im 20. Jahrhundert begegnen wir ihnen Schritt für Schritt. Es ist dies das wahre Jahrhundert der Naturwissenschaft. Dies sehen wir in dem jetzigen Krieg. Aber nicht weniger wichtig und vielleicht noch von größerer Bedeutung ist ihre Anwendung im Frieden. Wenn wir mit unserer Zeit vorwärts gehen wollen, dann müssen wir alles, was in unseren Kräften steht, tun zur Förderung des Geistes unserer Zeit, des wirklichen naturwissenschaftlichen Geistes. Nicht nur die Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in allen Kreisen des Volkes und besonders bei den Leuten, die im öffentlichen Dienste stehen, wird der Nation zugute kommen, es wird damit Hand in Hand gehen die Anerkennung der Tatsache, daß naturwissenschaftliche Kenntnisse und ihre Fortschritte unbedingt für unsere Existenz notwendig sind. Wir wollen uns hier keiner Täuschung hingeben. Das Volk, das die Notwendigkeit naturwissenschaftlicher Bildung erkennt, wird vorwärts kommen, das Volk, das die Naturwissenschaften nicht anerkennt, wird überholt werden[2]). Wir können nicht auf hervorragende Vertreter der Naturwissenschaften in der englischen Regierung hinweisen. Die Eigenschaften, um derentwillen die Politiker gewählt werden, findet man selten bei den Männern, die ihr Leben der Wissenschaft widmen. Wir glauben

[1]) Zitat aus einer Rede des Fürsten Bülow.

[2]) Vergleiche die fast wörtliche Übereinstimmung mit Runge (1836) in der Einleitung Seite 412.

aber, daß auch Staatsminister etwas über die Welt, in der sie leben, wissen sollten, und etwas über die sie umgebenden Körper. Man hat der Verwunderung Ausdruck gegeben über die merkwürdige Unkenntnis, die hervorragende Staatsmänner über einfache Fragen der Chemie und Physiologie zeigten, Fragen, die dem jüngsten Studenten vertraut sind. Dies darf uns aber nicht wundern. Denn welche Möglichkeit, welche Gelegenheit hatten sie, um sich die Kenntnisse dieser Dinge anzueignen? In der Regel gar keine. Wir begegnen derselben Unkenntnis auch in den Spalten unserer Zeitungen. Dies kann auch nicht anders sein, wenn wir uns überlegen, daß der Journalist in der Regel dieselbe Bildung wie der Politiker besitzt, eine Bildung, an der die Naturwissenschaften keinen Anteil haben. Beide sind nicht imstande, die wirkliche oder scheinbare Richtigkeit einer naturwissenschaftlichen Frage zu unterscheiden. Wir finden sehr häufig minderwertige Aussprüche mit gleicher Wertschätzung angeführt wie Aussprüche hervorragender Wissenschaftler. Wenn aber Männer — Leute, welche die Gelegenheit hatten, sich die höchste Bildung anzueignen, die unsere Schulen und Universitäten lehren können — so mangelhafte Kenntnisse von den sie umgebenden Gegenständen zeigen, von Gegenständen, die das Wohl und Wehe der Menschheit beeinflussen, wie können wir dann von der Mehrzahl unserer Studierten, die nur den ersten Grad unserer Universitäten erreicht haben und nur gewisse Kenntnisse der alten Sprachen besitzen, die sie sehr bald vergessen, mehr erwarten? Wenn aber etwas davon an ihnen hängen bleibt, dann können sie dies nicht im praktischen Beruf, in der Landwirtschaft, dem kaufmännischen oder industriellen Betrieb verwenden. Wäre die Zeit, die die meisten auf die klassischen Sprachen vergeudet haben, benutzt worden zur Erwerbung von grundlegenden Kenntnissen der physikalischen und biologischen Wissenschaften, dann könnten wir annehmen, daß die Interessen dieser Leute sie dazu bringen werden, diese Kenntnisse zu erweitern, und der Besitz dieser Kenntnisse würde sich für ihren Beruf, unabhängig von der Art desselben, von großem Vorteil erweisen.

Es wird von den Anhängern der humanistischen Bildung immer angeführt, daß, was man auch über die Nützlichkeit des naturwissenschaftlichen Unterrichts vorbringen kann, das Studium der klassischen Sprachen sich durch lange Erfahrung als von unschätzbarem Wert erwiesen hat als Erziehungsmittel zur Bildung des Charakters, so daß es nicht möglich ist, daß irgendein anderes Wissensgebiet im Lehrplan der Schule diesen Platz einnehmen kann. Dies muß, solange nicht besondere Beweise hierfür erbracht sind, von uns geleugnet werden. Unsere

Erfahrungen sprechen in der Tat für das Gegenteil. Von allen Beamtenstellen sind die einzigen, die, wie allgemein anerkannt wird, ganz besonders ausgezeichnet sind durch die hervorragende Leistungsfähigkeit der Beamten die Stellen in der Flotte. Unterscheiden sich diese aber nicht von den übrigen dadurch, daß ihre Ausbildung eine hauptsächlich naturwissenschaftliche war, während die Gegenstände, die von so vielen Lehrern als so wichtig für die Allgemeinbildung gehalten werden, gerade ausgeschlossen sind? (Hört, hört!)

Wir haben hier in der Tat ein Beispiel, das in weitem Maße genügend durchgeführt wurde, um Schlüsse daraus ziehen zu können, und ich wage es ohne Furcht vor Widerspruch zu sagen, daß die Ergebnisse des Versuchs zugunsten des Vorschlages sprechen, an die Stelle der klassischen Fächer an den Schulen und Universitäten Englands die Naturwissenschaften zu setzen.

Nun will ich noch ein Wort über die Gefühlsseite der Frage sagen. Mehr als ein Schriftsteller hat in letzter Zeit als Beweis für die Nützlichkeit des gegenwärtigen Systems angeführt, daß, wenn es auch keinen anderen Vorteil gezeitigt hat, die Erfahrung des gegenwärtigen Krieges gezeigt hat, daß es zum mindesten unsere Jugend gelehrt hat, wie sie sterben muß. Die Gegenantwort auf diesen Appell an das Gefühl ist, daß diese Aufgabe ebensogut von denjenigen erfüllt wurde, die kein klassisches Studium hinter sich haben. Die Männer aus allen Kreisen des Volkes haben ihre Pflicht gleich tapfer und unbeugsam erfüllt. Der Mut und die Aufopferung, die in so außerordentlichem Maße von unseren Kämpfern und ihren Bundesbrüdern gezeigt wurde, kann nicht als Ergebnis dieses oder jenes Erziehungssystems angesehen werden, es muß vielmehr angesehen werden als ein Teil des gemeinsamen Erbteils unserer Rasse, worauf wir alle stolz sein können. Es gibt jedoch etwas von gleicher oder vielleicht noch größerer Bedeutung als die Kenntnis, wie man sterben soll, und das ist die Kenntnis, wie man leben soll. Nichtsdestoweniger begnügen wir uns mit unserer Unkenntnis aller Dinge, die mit unserem menschlichen Körper zusammenhängen, der Funktionen ihrer Organe, der Erhaltung der Gesundheit und der Uebel, die dem Mißbrauch der Funktionen folgen, der Beziehung unseres Körpers zur Umgebung und all dessen, was dazu führt, einen gesunden Geist in einem gesunden Körper zu entwickeln. Es ist ja wahr, daß trotz dieser Unkenntnis sich viele hindurchfinden, aber viel zu viele leiden darunter, und einer der Vorteile, die durch eine vermehrte Kenntnis der Naturwissenschaften erwachsen werden, ist das sicherlich steigende Interesse

für alle Fragen, die sich auf das Wohlgehen des einzelnen wie der Gesamtheit beziehen. Ein Lehrplan, der nur wenig mehr als die elementaren Kenntnisse von Griechisch und Latein bietet, muß durch seine Art einen nur unfruchtbaren Boden hervorbringen, der dauernd unfähig ist, die Erwerbung der Kenntnisse zu fördern, die für den Kampf ums Leben von wahrem Wert sind.

Ich habe die Ehre, die erste Resolution zu begründen, die Ihnen gedruckt vorliegt: „Die Versammlung ist der Ansicht, daß es zur Förderung der nationalen Leistungsfähigkeit in der nächsten Zukunft durchaus notwendig ist, daß die Naturwissenschaften einen wichtigen Bestandteil des Lehrplans an allen Schulen Englands bilden, und auch, daß sie bei den Aufnahmeprüfungen für die Universitäten in Oxford und Cambridge wie auch für die neueren Universitäten Prüfungsgegenstände bilden sollen."

Der Vorsitzende: Ich erteile das Wort Dr. Robert Bridges.

Dr. Robert Bridges: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren. Ich fühle mich sehr geehrt durch die Aufforderung, diese erste Resolution zu unterstützen. Sie hat meine volle und herzlichste Zustimmung. Ich beabsichtige nicht, die Sätze im einzelnen zu erörtern. Sie sind klar und deutlich ausgedrückt, und es wäre daher überflüssig, sie zu erklären. Wenn ich überlege, was ich sagen soll, dann finde ich, daß meine Gedanken über ein so weites Gebiet wandern, daß ich mich genötigt sah, einige Bemerkungen so kurz wie möglich niederzuschreiben, zum Teil, um Ihre Zeit nicht zu lange in Anspruch zu nehmen, zum Teil, um Wiederholungen zu vermeiden. Ich bitte daher um Entschuldigung, wenn ich meine Bemerkungen ablese.

Ich habe über Erziehungsfragen feste Grundsätze, und da die festesten Prinzipien ein Ergebnis persönlicher Erfahrungen sind, so will ich Ihnen die meinen erzählen. Als ich noch nicht zehn Jahre alt war, wurde ich aus dem Schulzimmer zu Hause in unsere größte öffentliche Schule geschickt, in der ich neun Jahre blieb, wonach ich vier Jahre in Oxford zubrachte. Das macht alles in allem dreizehn Jahre klassische Bildung. Am Ende dieser Zeit fand ich, daß ich die Naturwissenschaften kennen lernen mußte, und ich trat in ein Londoner Hospital ein, um diese zu erlernen. Da ich von den neun Schuljahren sechs vertändelt habe, so hätte ich zweifellos reichlich Zeit gehabt, mich mit den Naturwissenschaften zu befassen. Ich bedauere keineswegs die entzückenden Jahre des Müßiggangs, aber sie hätten reichlich Zeit gegeben, sowohl müßig zu sein als auch dabei die Naturwissenschaften kennen zu lernen.

Ich weiß sehr wohl, daß seitdem manche Aenderungen eingetreten sind, aber die Erziehung unserer Knaben bedarf einer gründlichen Reform. (Hört, hört!) Es sollten nicht nur die Naturwissenschaften in verschiedenem Umfange als notwendiger Gegenstand eingeführt werden, sondern der Unterricht in allen Fächern sollte nach naturwissenschaftlicher Methode erfolgen. (Hört, hört!) Dies halte ich von größter Wichtigkeit, und jahrelang habe ich die Naturwissenschaften als den Weg angesehen, den Sprachunterricht zu reformieren. Zurzeit ist der Unterricht in Griechisch und Latein (ja sogar auch der Unterricht unserer Muttersprache in den Primärschulen) höchst unwissenschaftlich und zeitverschwenderisch. Nun bedeutet Zeitersparnis, die durch die wissenschaftliche Methode erzielt würde, Geldersparnis, so daß unsere gegenwärtigen Aufwendungen für den klassischen Unterricht vielleicht für neue Gegenstände mitausreichen würden. Es ist ja bekannt, daß eine große Zahl unserer jungen Leute, die nach acht- oder zehnjährigem Unterricht in Griechisch und Latein triumphierend ihr Abgangszeugnis in Empfang nehmen, in diesem Abgangszeugnis nichts anderes haben als eine Bestätigung ihres Reichtums, die sie zeigen können. Ich behaupte, daß unsere gegenwärtigen Methoden des klassischen Unterrichts unwissenschaftlich und geradezu verderblich sind. Der Prozentsatz von Knaben, die man als dumm in einer öffentlichen Schule berechnet, steht in gar keinem Verhältnis zu meinen Beobachtungen. Denn ich möchte sagen, daß die dummen Knaben sehr selten sind, und daß ein Durchschnittsknabe alles erlernen kann, wofür er sich interessiert, wenn er nur die Fühlung mit seinem Lehrer hat. (Hört, hört!) Tatsache ist, daß der Geist des Knaben sich im Zustand des raschen Wachstums befindet, während das normale gesunde Wachstum langsam ist. Sein Interesse an der Arbeit, ohne welches er ja nicht lernen kann, wird niedergedrückt durch die Verwirrung im Geist seines Lehrers, denn sein eigener Geist ist klar und wird leicht ermüdet durch unrichtige Anwendung und wird dadurch unnötig belastet. Unser gegenwärtiges System der klassischen Ausbildung belastet unsere Knaben und lehrt sie in verwirrender Weise. Ich bin überzeugt, daß der geringe Stand der Intelligenz, den unsere Beamtenschaft zeigt, und worunter unser Volk sehr leidet (Gelächter) — meine Herren, das ist nicht zum Lachen (erneutes Gelächter) — hauptsächlich zurückzuführen ist auf die unwissenschaftliche und daher ungesunde klassische Erziehung.

Die Erziehung wäre, zum mindesten nach meiner Theorie, leicht, wenn nicht eine Schwierigkeit bestünde, die Schwierigkeit, Lehrer zu erhalten. Daß es uns so an Lehrern mangelt, ist zum Teil eine Folge des mangelhaften Kreislaufes. Man kann nicht unterrichten, bevor man nicht gelernt hat, und man kann nicht lernen ohne Lehrer. Ein weiterer Grund, weshalb gute Lehrer so selten sind, ist der, daß der Beruf nicht genügend geschätzt, noch ausreichend bezahlt wird. (Hört, hört!) Das ist in der Tat beklagenswert, und es ist nur ein weiteres Beispiel jenes Kreislaufes, dem man so schwer aus dem Wege gehen kann. Ich möchte fordern, daß wir die Reform, zu deren Einführung wir uns hier versammelt haben, als eine Gelegenheit ansehen, die Lage der Lehrer zu verbessern, und ich hoffe, daß dieses Ziel im Auge behalten werden wird bei all unseren Bemühungen, den Naturwissenschaften im Lehrplan die gleiche Stelle einzuräumen wie den klassischen Fächern. Den Lehrern der Naturwissenschaft fehlt es nicht an Begeisterung, und sie besitzen gründliche Methoden. Indem sie ihr Fach zum Ansehen bringen, können sie die Ansichten des Volkes über Erziehungsfragen heben und mit dazu beitragen, den Naturwissenschaften die Stellung zu erobern, die sie verdienen. Und dies führt mich zu dem Haupteinwand, den die Humanisten gegen die Einführung der Naturwissenschaften in den Lehrplan erheben. Sie wenden ein, die Naturwissenschaften seien nicht geistig, das heißt sie arbeiten nicht in der Sphäre der Gedanken, die die hauptsächlichste Grundlage des Charakters und der Kultur sind. Man muß die volle Kraft dieses Einwandes erkennen, denn sicherlich kann eine nur nützliche Wissenschaft niemals das geistige Ansehen bei der Menschheit gewinnen. Glücklicherweise ist das Verhältnis der Naturwissenschaften zur Religion heute nicht mehr dasselbe, wie es vor fünfzig Jahren zwischen Professor Huxley und dem Bischof von Oxford bestand, deren Antagonismus hauptsächlich zurückzuführen war auf die dogmatische Haltung des naturwissenschaftlichen Agnostizismus. Das war sicherlich eine unwissenschaftliche Haltung, und heute besteht eher die Gefahr einer Gegenreaktion. Auch die Einwände der Humanisten haben eine neue Form angenommen, und man sagt, die Naturwissenschaft müsse sich vergeistigen, bevor sie als Lehrgegenstand willkommen geheißen werden kann. Aber die Naturwissenschaften sind, wenn sie richtig gelehrt werden, voll geistiger Anregung. Aristoteles war vor allem Physiologe, und die Humanisten studieren vor allem Ethik und Politik. Die Knaben sind nun sicherlich nicht unreif für eine frühzeitige Einführung in die Naturwissenschaften, wenn es auch wahr ist, daß der jugendliche Geist

schweren Schaden erleiden kann durch ultraagnostische Predigten der Naturwissenschaften. Man muß auch immer dessen eingedenk sein, daß das Studium von Dingen niemals das Studium der Menschen ersetzen kann, ebensowenig wie der Umgang mit Dingen den Verkehr mit der menschlichen Gesellschaft.

Nun zur Kunst. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, daß die Naturwissenschaft hier nichts Ersprießliches leistet. Aber hier muß man sagen, daß unser klassisches Erziehungssystem nichts dazu getan hat, um die Kunst Englands zu erhalten. Man muß England zum Vorwurf machen, daß es das Philistertum hervorgerufen hat. Der Künstler ist das eigenwilligste von Gottes Geschöpfen, und seine Kunst wird in ihm nicht ertötet durch eine frühere oder tiefere Kenntnis der Naturgesetze. Er wird vielmehr ein besserer Apostel werden. Was wir hier durch den naturwissenschaftlichen Unterricht verlieren können und gerne verlieren, das ist der Scheinkünstler, der Mann, der sich schämt, künstlerische Erfindungen von Wert in einer Gesellschaft zu machen, die zu unwissend ist, um seine Einfälle zu würdigen. Es kann kaum jemals in der Welt eine verächtlichere Malkunst vom rein ästhetischen Standpunkt geben als die durchschnittliche Art unserer Königlichen Akademie, und dies ist sogar von unseren Klassikern noch gefördert und unterstützt worden.

Wir, die wir heute hier versammelt sind, wissen, daß wir die Intelligenz des Landes zum großen Teil auf unserer Seite haben. Wir können unseren Gegnern versichern, daß wir keineswegs wünschen, die humanistischen Fächer mit dem notwendigen Studium der griechischen Sprache zu verdrängen; alle, die dieses anerkennen, kennen sehr wohl ihre Vorteile, als daß sie fürchten müßten, daß das ernste Studium jemals verdrängt werden kann. Aber für den Durchschnittsschulknaben sind die Naturwissenschaften wichtiger, sie sind den humanistischen Fächern überlegen, da die grammatikalischen Grundlagen des Griechischen ohne Wert sind, außer daß sie einen Schlüssel zum griechischen Stil und zur griechischen Denkungsart bilden, so daß ein Knabe, der sie nur unvollkommen erlernt, daraus nichts gewinnt und niemals eine Anwendung davon machen kann. Anderseits sind auch geringe Kenntnisse der Naturwissenschaften von Wert, und die Erwerbung dieser Kenntnisse ist für den Mann stets von Bedeutung; sprechen sie doch von Dingen, die im täglichen Leben vorkommen, und sind sie doch eine ständige Quelle geistigen Vergnügens und großer Nützlichkeit. Es ist die lebende Grammatik des Weltalls, ohne die niemand jemals hoffen kann, das Epos der geistigen Erfahrung in ihrer vollen Bedeutung zu erfassen.[1]

Ich beehre mich, die Resolution zu unterstützen. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Ich bitte nun den ehrenwerten Herrn F. Huth Jackson, einen der Direktoren der Bank of England, sich zu äußern.

Herr F. Huth Jackson: Lord Rayleigh und meine Herren! Gestatten Sie mir, die erste Resolution zu unterstützen, und zwar aus zwei Gründen. Vor allem habe ich in meiner geschäftlichen Laufbahn gefunden, welch ein ernstlicher Mangel es für mich war, daß ich selbst über die elementarsten Dinge auf naturwissenschaftlichem Gebiete so jammervolle Unkenntnisse aufweise. Man könnte vielleicht meinen, dies sei eine seltsame Behauptung für einen Bankier. Aber ein Bankier hat ja Klienten, und ich fand immer, daß, wenn ein Fabrikant zu mir kam und versuchte, mir die naturwissenschaftlichen Grundlagen seines Herstellungsverfahrens zu erklären, ich nie imstande war, ein kritisches Interessse an dem, was er mir erzählte, zu nehmen. Vielleicht wäre ich, wenn meine Erziehung in dieser Hinsicht nicht vernachlässigt worden wäre, in manchen Fällen fähig gewesen, es zu vermeiden, manche Verfahren zu unterstützen, die schlecht und nutzlos waren, während ich in anderen Fällen vielleicht geneigt gewesen wäre, von der sehr starren Haltung der Bankleute abzugehen, die es immer ablehnen, eine neue Idee zu unterstützen. (Gelächter.)

Der zweite Grund, weshalb ich diese Resolution unterstütze, ist der, daß in meiner Eigenschaft als Vorstand der Harrowschule ich die Vorteile des naturwissenschaftlichen Unterrichts kennen lernen konnte. Als ich ein Knabe war, wurde allerdings auch dort in der Naturkunde unterrichtet, aber ich gestehe, daß zu meiner Zeit wir nicht viel davon hielten, und ich denke, die Tatsache, daß wir diesen Gegenstand gewöhnlich mit dem Namen „Stinkbetrieb" belegten, zeigt deutlich, welche Wertschätzung wir dafür hatten.

Wenn es mir gestattet ist, in dieser Frage etwas weiter zu gehen, dann möchte ich Ihnen mitteilen, daß heute der naturwissenschaftliche Unterricht an der Harrowschule ganz anders ist. Er bildet jetzt einen Teil des ordentlichen Lehrplans, so daß in den unteren Klassen jeder Knabe den naturwissenschaftlichen Unterricht erhält, während in den oberen Klassen 30 Prozent der Knaben sich den klassischen Fächern widmen und 70 Prozent sich der modernen naturwissenschaftlichen Ausbildung zuwenden. Dies tun sie freiwillig; um Mißverständnisse zu vermeiden, erkläre ich, daß die Stunden in den naturwissenschaftlichen Fächern in den oberen Klassen nicht weniger, ja sogar mehr sind als in anderen Fächern. Es ist also kein Anreiz von der Art, wie er sonst

von Schulknaben so gerne ergriffen wird, sich einem Gegenstand zuzuwenden, der weniger Arbeit erfordert.

Ich habe dies nur angeführt, weil ich betonen wollte, was Sir Edward Schaefer leugnet, nämlich, daß es möglich ist, auf den Schulen und Universitäten sowohl klassische und naturwissenschaftliche Ausbildung zu gewähren, vorausgesetzt, daß die örtlichen Verhältnisse hierfür günstig sind. (Hört, hört!) Ich leugne keinen Augenblick, daß in Harrow der Kampf zwischen humanistischen und naturwissenschaftlichen Fächern ein sehr harter war, und daß der Sieg, oder vielmehr möchte ich sagen, die Erkenntnis des Wertes der Naturwissenschaften als Teil der durch die Schule vermittelten Ausbildung nicht ohne harten Kampf errungen wurde. Aber er wurde errungen, und ich glaube, ich kann mit Recht sagen, daß zurzeit in Harrow kein Widerspruch gegen den naturwissenschaftlichen Unterricht im Lehrplan der Schule erhoben wird. (Hört, hört!)

Ich möchte noch sagen, daß ich keineswegs wünsche, die humanistischen Fächer vollständig durch die naturwissenschaftlichen verdrängt zu sehen. Ich bestätige alles, was über diese Frage von anderen Rednern gesagt wurde. Ich muß gestehen, es erscheint mir immer lächerlich, daß ein Mann, der an die älteren Universitäten geht, immer gewisse Kenntnisse des Griechischen hervorkramen muß, nur um imstande zu sein, sich den Vorzug der Aufnahme an dieser Universität zu verschaffen. (Hört, hört!) Er kramt sein Griechisch zusammen, jedoch nur in dem Umfange, als es für die Aufnahme für die Universität notwendig ist, und von dem Augenblick seiner Aufnahme an ist er bestens bemüht, sich von all dem, was er in diesem Gegenstand gelernt hat, zu befreien. Ich glaube, daß, wenn in dieser Hinsicht die Aufnahmebedingungen für die älteren Universitäten geändert würden, die Litterae humaniores sicherlich nicht darunter leiden würden. Ich bin sicher, daß alle, die für eine naturwissenschaftliche Bildung eintreten, die letzten wären, die dies wünschen würden.

Noch ein Punkt, der sich dem praktischen Mann aufdrängt, ist die Frage: Welches ist der Wert der naturwissenschaftlichen Ausbildung, die in einer Schule, wie zum Beispiel in Harrow, vermittelt wird? In der Tat, soweit man die Beamtenlaufbahn in Betracht zieht, ist dieser naturwissenschaftliche Unterricht nur von geringem Wert, denn

leider muß ich sagen, daß der Wert, den man den Naturwissenschaften bei den Prüfungen für die Beamtenlaufbahn für Sandhurst und den Staatsdienst beimißt, keineswegs den Zeitaufwand rechtfertigt. Ganz anders ist dies in Woolwich; soweit meine Informationen gehen, reichen sowohl für die medizinischen Vorprüfungen wie auch für die Vorprüfungen aus den naturwissenschaftlichen Fächern an der Universität in London die an der Schule in Harrow erworbenen Kenntnisse aus, um diese Prüfungen zu bestehen. Dies zeigt, daß der Unterricht also nicht wertlos war. Kommen wir nun zur späteren Laufbahn, so fanden wir vor dem Krieg, daß bei den großen technischen Betrieben eine Nachfrage nach den Absolventen der Harrowschule bestand, die sich für naturwissenschaftliches Arbeiten fähig zeigten. Nun, meine Damen und Herren, wenn dies schon in den Zeiten vor dem Krieg war, haben wir da nicht die Berechtigung, zu hoffen, daß die Nachfrage nach jungen Leuten, die eine wirklich gründliche Grundlage in naturwissenschaftlichen Fächern besitzen, nach dem Kriege noch größer sein wird? Ich glaube, daß dies sicher der Fall sein wird. Die Zeichen der Zeit sprechen alle dafür, und deshalb glaube ich, daß jetzt der richtige Augenblick gekommen ist, um diese Bewegung für eine allgemeinere Anerkennung des Wertes des naturwissenschaftlichen Unterrichts nicht nur zum Wohle der Wissenschaft, sondern auch zum Wohle der Nation in Gang zu setzen. (Hört, hört!) Ich unterstütze die Resolution. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Ich erteile das Wort Lord Montagu of Beaulieu.

Lord Montagu of Beaulieu: Mylord, meine Damen und meine Herren! Ich glaube, ich habe den vortrefflichen Reden über die Resolution, die vor mir gehalten wurden, nicht mehr viel hinzuzufügen, aber ich glaube, es ist ganz klar, daß dieser Krieg von großem Nutzen sein kann, wenn er dem Volke den Wert der Naturwissenschaften für die Verwaltung zeigen kann.

Auf verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaft, zu welchen ich einige Beziehungen besitze, herrschte viele Jahre ein beklagenswerter Mangel an naturwissenschaftlichen Kenntnissen in den Regierungskreisen. Sir Edward Schaefer führte die Acetonangelegenheit an. Es wird vielleicht Lord Rayleigh und Sir Ray Lankaster interessieren zu erfahren, daß ich bereits vor sechs Jahren in der „Times“ über diese Acetonfrage einen Artikel, den ich natürlich nicht unterzeichnet habe, veröffentlichte, worin ich die Regierung davor warnte und hinwies, daß

wir nicht eine einzige Fabrik in England besitzen, die Aceton erzeugt, und daß wir nicht ein einziges Pfund Schießpulver ohne Aceton herstellen können. Ich brachte dies vor zur Zeit von Lord Haldane, der naturwissenschaftliche Kenntnisse besaß, und forderte, daß irgend etwas geschehe. Ich erreichte, daß ein kleiner Ausschuß ernannt wurde, der nach Paris gehen sollte, um Betriebe zu besichtigen, in denen dieses spezielle Verfahren durchgeführt wird. Aber hiernach geschah nichts weiter, als daß drei oder vier Jahre später ein so kleiner Betrieb im Deaner Forst errichtet wurde, daß man ihn nur als eine Spielzeugfabrik ansprechen kann.

Nun noch eine andere Frage. Einige Jahre vor dem Krieg erkannten einige, die sich mit dieser Frage beschäftigten, den Wert der bei tiefen Temperaturen durchgeführten Destillation der Kohle, wobei Benzol, Toluol und andere Produkte gewonnen werden. Der Wert von Benzol und Toluol ist jetzt sehr hoch. Als ich aber zum ersten Male im Herbst 1914 nach Indien ging, da wies ich hervorragende Persönlichkeiten darauf hin, daß für das unter dem Namen „T. N. T."[1]) bekannte Produkt eine Steigerung der Benzolerzeugung unbedingt notwendig sei. Ich glaube aber nicht, daß bis vor ganz kurzer Zeit irgendwelche Schritte unternommen wurden, um wirklich eine gesteigerte Toluolproduktion herbeizuführen.

Ich führe diese zwei Tatsachen nur als Beispiele dafür an, daß wenn irgendeine Person wie unser heutiger Vorsitzender bei der Regierung und den Ministerkreisen Einfluß gehabt hätte, er sofort die große Wichtigkeit der Fragen dieser Art eingesehen hätte. Ich könnte noch viele Beispiele anführen, die für unser nationales Leben von ebenso großer Wichtigkeit sind.

Ich kann Ihnen noch ein anderes Beispiel dafür anführen, wie weit wir hinter manchen Nationen des Kontinents mit Rücksicht auf die Naturwissenschaften zurückstehen. Das ist die Frage der Luftschiffahrt. Im Jahre vor Kriegsausbruch hat Deutschland 7 Millionen Pfund Sterling ausschließlich für Versuchszwecke ausgegeben, um bestimmte Ergebnisse zu erzielen. Meine Damen und Herren! In demselben Jahre, das heißt in dem Jahre vor Kriegsausbruch, konnten wir nur unter großen Schwierigkeiten für den gleichen Zweck 500 000 Pfund Sterling aufbringen. Dann ist noch ein zweiter Fall, in dem der Wert des Studiums der Luftschiffahrt, abgesehen von der Luftschiffahrt selbst, nicht erkannt wurde. Noch vor einigen Tagen hörte ich von dieser An-

[1]) Trinitrotoluol.

gelegenheit, welche die Admiralität angeht. Eine große amerikanische Gesellschaft beschäftigt über zweihundert Leute, die sich ausschließlich mit Forschungen auf diesem Gebiete befassen, während bei uns bis vor ein paar Tagen die Admiralität nur vier oder fünf Leute hatte, die über dasselbe Problem Versuche anstellten.

Ich glaube nicht, daß unser Volk sich gegen die Naturwissenschaft ablehnend oder feindlich verhält, es ist einfach sträfliche Nachlässigkeit. Dem können wir nur abhelfen, wenn wir, wie bereits andere Redner betont haben, beginnen, die Jugend Englands darin zu unterweisen, die Naturwissenschaften anzuwenden und Achtung vor ihnen zu gewinnen, bis man sich zu dem Stand erhebt, daß unsere künftigen Wähler einige Kenntnisse über die Naturgesetze besitzen, die Gesetze der Luft, die Gesetze der See kennen und vielleicht auch über ein gewisses Maß von Kenntnissen der Gesetze verfügen, die ihren eigenen Körper beherrschen.

Nun, meine Damen und Herren, meiner Ansicht nach gibt es ein weites Anwendungsgebiet für die Naturwissenschaften bei der Regierung der Länder. Ich habe neun Monate des letzten Jahres in Indien in militärischen Pflichten verbracht und kam in Berührung mit dem Militär und der Regierung. Soweit ich es überblicken kann, hat Indien keinen naturwissenschaftlichen Berater in der Regierung. Sehr wenig nur ist geschehen für eine wirtschaftliche Entwicklung auf naturwissenschaftlicher Grundlage. Wenn man an der sonst ausgezeichneten Verwaltung Indiens durch das Britische Reich eine Kritik ausüben kann, so ist es die, daß wir uns zwar bemüht haben, allen Rassen und Sekten gleiches Recht zu verschaffen, und daß unsere Gesetze dem Land zum Segen gereichten, daß wir aber gar keine naturwissenschaftlichen Ziele hatten und alle Entwicklungsmöglichkeiten auf diesem Gebiete bisher vernachlässigt wurden.

Unser Herr Vorsitzender hat mit Recht gesagt, daß die Redezeit acht Minuten nicht übersteigen solle, ich glaube, ich habe diese nicht einmal ausgenutzt, doch will ich schließen, indem ich ausspreche, daß es ganz klar ist, daß sowohl im Krieg wie im Frieden die Naturwissenschaften von Jahr zu Jahr einen größeren Einfluß auf die Geschicke aller Nationen gewinnen. (Hört, hört!)

Hinsichtlich der reinen Wissenschaft glaube ich, daß England auch heute noch eine hervorragende Stellung einnimmt, aber in Fragen der angewandten Wissenschaft und der allgemeinen naturwissenschaftlichen Ausbildung des Volkes sind wir in beklagens-

werter Weise sehr rückständig. Ich will nur hoffen, daß diese Versammlung einen guten Erfolg haben wird, um unserer Sache günstige Anschauungen hervorzubringen, und daß wir bei den Prüfungen für den Beamtendienst, an den großen Schulen und Universitäten und im ganzen Volke mehr Achtung und mehr Liebe für die Naturwissenschaften sehen werden, denn von der naturwissenschaftlichen Ausbildung des Volkes wird unsere Zukunft abhängen. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Ich erteile das Wort Dr. Macan, dem Leiter des Universitätscollege in Oxford.

Dr. Macan: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Es wurde uns gesagt, diese Versammlung sei eine Versammlung des Vertrauens. Alles, was ich Ihnen zur Frage der ersten Resolution sagen kann, wird, wie ich hoffe, an Bedeutung gewinnen durch den Umstand, daß ich wohl gebeten wurde, zu sprechen als Vertreter jener veralteten Menschenklasse, die dem Studium der klassischen Fächer sowie der Aufgabe, diese so nutzlose, aber elegante Kenntnis der jüngeren Generation zu vermitteln, soviel Zeit und Aufmerksamkeit gewidmet hat. (Gelächter.)

Ich möchte zuerst sagen, daß es von diesem Gesichtspunkt aus jahrelang, ich möchte sagen mein Leben lang, für mich persönlich immer sehr bedauerlich war, daß ich in meinen Jugendjahren nicht die Vorteile einer naturwissenschaftlichen Ausbildung genossen habe, oder zum mindesten eine Einführung in die allgemeinen Grundlagen der Naturwissenschaft, in die fundamentalen Tatsachen und Erscheinungen der Welt, in der wir leben. (Hört, hört!) Ich glaube, ich habe niemals den Namen Darwin gehört, als ich in Oxford studierte; ich war aber auch ein Student der klassischen Fächer. Ich erinnere mich nicht, den Namen Darwin gehört zu haben, aber ich lernte das bißchen Darwinismus, das in mein Blut eingegangen ist, zu Füßen eines Mannes, den ich heute hier nicht gerne erwähne. Eine seltsame und beklagenswerte Aenderung ist in den letzten vierzig Jahren mit ihm vorgegangen. Ich meine Ernst Haeckel in Jena. In Jena habe ich die kleinen Brosamen der Naturwissenschaft aufgesammelt, mit denen ich seitdem meine unsterbliche Seele erhalten habe. (Gelächter.)

Aber einen Gesichtspunkt möchte ich hier vor der Versammlung vorbringen als Hellenist, als ein Mann, der vierzig Jahre lang dem Studium der alten Geschichte und besonders der griechischen Geschichte gewidmet hat. Ich glaube, daß heute die Naturwissenschaftler und auch die, welche eine Ausdehnung der naturwissenschaftlichen Ausbildung des Volkes verlangen, im wahren Geist des Hellenismus, im Geist des alten

Griechenlands arbeiten. (Beifall.) Wenn wir dies tun, so folgen wir dem Beispiel der alten Griechen (hört, hört!), wenn wir dies tun, dann nehmen wir ihren Geist an, selbst wenn wir etwas von ihren Buchstaben vernachlässigen. In den berühmten Zeiten der Perikleischen Universität gab es vier Elemente in der Erziehung der griechischen Epheben. Erstens die gymnastische Erziehung oder die Pflege des Körpers durch Spiele oder kriegerische Uebungen; zweitens das Studium der Natur oder Naturwissenschaft nach dem damaligen Sinn, und ich glaube, ich brauche in dieser Versammlung nicht zu betonen, daß die alten Griechen die Väter der modernen Naturwissenschaft sind. (Hört, hört!) Das dritte war nicht das Studium des Altbabylonischen, nicht das Studium der phönizischen, ägyptischen, syrischen oder irgendeiner anderen fremden Sprache, sondern es war das Studium der griechischen Sprache und Literatur, vor allem Homers. Dies ist ein gutes Beispiel für uns, dem wir folgen sollen, nicht indem wir H o m e r studieren, sondern durch das Studium S h a k e s p e a r e s. (Hört, hört!) Das vierte Element der Ausbildung der Jugendblüte Athens war die Einimpfung der Achtung vor den Göttern.

Nun, dies sollten auch die Richtlinien sein, auf denen die Ausbildung in unseren öffentlichen Schulen erfolgen sollte. Hinsichtlich des ersten und letzten, der Gymnastik und der Achtung vor den Göttern, ist, glaube ich, in Theorie und Praxis zurzeit in der Ausbildung an unseren öffentlichen Schulen nicht mehr viel zu wünschen. Wenn wir aber unser Erziehungswesen im wahren Geiste der Griechen und des alten Griechenlands gestalten wollen, dann müssen wir unseren Lehrplan ändern. Wir müssen das Englische, die Kenntnis der englischen Sprache und englischen Literatur zu einem der Grundsteine und Eckpfeiler machen. Und da ein Gebäude immer zwei Eckpfeiler hat, muß der andere Eckstein das Studium der Welt sein, in der wir leben. (Hört, hört!) Ich glaube, auf diese Weise ehren wir die alten Griechen am meisten.

Ich persönlich fürchte mich gar nicht vor einem Verschwinden des Interesses an der griechischen Sprache und Literatur, selbst wenn unser Lehrplan geändert wird. Diese Fächer können stolz auf ihre Verdienste sein. Das Griechische ist zu sehr in unsere eigene Literatur und Wissenschaft eingedrungen, es ist zu sehr verknüpft mit unserer Religion, als daß es aus dem allgemeinen Lehrplan je verschwinden könnte. (Hört, hört!)

Ich möchte nur noch die eine Beobachtung anfügen: Es erscheint mir völlig unsinnig, wenn irgend jemand meint, daß eine Aenderung im Lehrplan, der Ersatz und die Einführung des naturwissenschaftlichen

Unterrichts und der englischen Sprache, also das Studium unserer eigenen Sprache und unserer eigenen Welt, die Schuljugend Englands demoralisieren könnte. Aendern Sie den Lehrplan, soviel Sie wollen; die ethische und gymnastische Ausbildung ist ausschlaggebend, wenn es sich um den Kampf ums Leben handelt oder um den Kampf an der Front wie in der Jetztzeit. Ich kann aus eigener Erfahrung sagen, und ich bin stolz darauf und freue mich, dies von meinem College sagen zu können, daß wir heute nur neun Leute an der Universität in Oxford haben, die nur den unteren Grad erreicht haben, während wir sonst hundertneunundvierzig hatten, Ein großer Teil von diesen waren Studenten der Naturwissenschaften, zum Teil infolge der guten Traditionen des College, das dem unsterblichen Dr. Radcliffe so viel verdankt, zum Teil auch, wie ich hoffe, infolge der Politik, die an dieser Hochschule in den letzten zehn Jahren verfolgt wurde. Wir hatten in der Regel neunundzwanzig oder dreißig, sie sind aber mit ihren klassischen Kollegen in den Krieg gezogen, und einige sind auch bereits auf dem Felde gefallen. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Ich bitte nun Colonel Crompton, das Wort zu ergreifen.

Colonel Crompton: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Ich will nur einige wenige Worte sagen. Meine Ansicht ist, daß wir schon sehr früh beginnen müssen. Es ist Schuld der Eltern und Erzieherinnen in England, daß die Naturwissenschaften so vernachlässigt und zurückgedrängt werden. Ich glaube, die Mehrzahl unserer Kinder, sowohl der Knaben wie der Mädchen, würden im ersten Stadium ihrer Erziehung schneller die naturwissenschaftlichen Tatsachen erlernen, als sie das Bücherwissen, das ihnen immer übermittelt wird, annehmen. Ich glaube, in jeder Familie ist ein Kind, das um jeden Preis Naturwissenschaften betreiben will, aber ich glaube, es wird immer von den Erzieherinnen unterdrückt, weil es soviel Umstände macht, wenn das Kind Versuche anstellt. Ich war unglücklicherweise so ein Knabe, der solche Ungelegenheiten machte und immer deshalb gehindert wurde. Wenn dies nicht der Fall gewesen wäre, dann hätten auch meine Brüder und Schwestern mehr naturwissenschaftliches Interesse gezeigt. Großes Unrecht geschieht, indem man unsere Knaben und Mädchen, die ein Interesse daran haben, die sie umgebenden Tatsachen zu erfassen, daran hindert, Tatsachen, die sie von anderen unabhängig machen würden.

Die meisten Menschen erkennen nicht an, wie sehr sie von den Naturwissenschaftlern abhängen. Was würde die Welt jetzt tun ohne die Naturwissenschaftler? Wenn jetzt ein Windstoß käme, der uns plötzlich die Naturwissenschaftler Englands raubte, dann würden wir wieder in

die dunklen Zeiten unserer Kenntnisse zurückgetrieben werden. Ich glaube nicht, daß die große Mehrzahl des nicht naturwissenschaftlich ausgebildeten Volkes erkennt, wie sehr wir von den Naturwissenschaftlern abhängig sind. Und solange wir ihnen nicht die Tatsache beibringen, daß sie von anderen abhängig sind, können wir unseren Vätern und Müttern nicht klarmachen, wie wichtig es ist, daß die naturwissenschaftliche Ausbildung ihrer Kinder allem vorangehen muß, und zwar von Anfang an.

Ich besuchte einst eine Anstalt in Guise, wo eine Art Krippe besteht, und ich ging dann durch die verschiedenen Schulen, in denen auch den jüngsten Kindern naturwissenschaftlicher Unterricht erteilt wurde mit dem Ergebnis, daß im Alter von vierzehn oder fünfzehn Jahren die Mehrzahl Knaben sowohl wie Mädchen aller Klassen, die Kinder der besser bezahlten Angestellten, der Beamten, wie auch Kinder von niedrig bezahlten Angestellten ein solches Maß an naturwissenschaftlichen Kenntnissen besaßen, daß in mir der Wunsch angeregt wurde, der mich mit Rücksicht auf unsere englische Ausbildung immer überkommt, nämlich der Wunsch, die Ausbildung unserer Kinder auf diesem Gebiete von frühestem Alter an zu fordern. (Hört, hört!)

Der Vorsitzende: Ich bitte nun den Grafen von Portsmouth zum Wort.

Graf von Portsmouth: Mylord, meine Damen und meine Herren! Als ich die Einladung zur heutigen Versammlung erhielt, dachte ich nicht daran, daß ich zum Wort aufgefordert werden würde, ich dachte, ich könnte mich der Vorrechte eines Zuhörers erfreuen.

Ich wünsche nur zu einem Punkt zu reden, und das will ich ganz kurz abmachen. Ich bin seit einiger Zeit Vorstandsmitglied des Readingcollege, eines der erfolgreichsten unserer Provinzuniversitätscolleges, und ich habe mit großem Interesse die außerordentliche Entwicklung dieser Anstalt verfolgt. Als ehemaliger Vorstand einer großen städtischen Gesellschaft, die mit den Stadtbehörden in inniger Beziehung steht, deren Vorstand ich jetzt angehöre, möchte ich auf eine Tatsache hinweisen. Der Krieg hat in England eine gewaltige soziale Umwälzung hervorgebracht und wird sie noch weiter hervorbringen. Der Krieg wirkte wie ein sehr kostspieliger Druck auf den sogenannten unteren Mittelstand und die Arbeiterklasse. Aber alle Klassen werden sich sehr stark um die Frage der Ausbildung ihrer Jugend kümmern müssen, um die Frage einer wirklich praktischen Ausbildung, die sie fähig macht für ihren Beruf und für das Leben. Die

Naturwissenschaft, das naturwissenschaftliche Denken, das heute schon so oft und in so vortrefflicher Weise von den Rednern angeführt wurde, ist eine der großen Fragen, die meiner Ansicht nach von ganz hervorragender Bedeutung ist. (Hört, hört!)

Ich wollte nur dies eine sagen. Ich will nichts weiter sagen, als daß meine in Eton und Oxford verbrachte Zeit eine Zeit des größten Vergnügens war. Ich möchte niemals etwas gegen das Studium der klassischen Fächer sagen, besonders da ich für das Lateinische eine Vorliebe habe, aber ich wage es zu sagen, daß in der Regel die jungen Leute, nachdem sie in Eton oder den großen Schulen und Universitäten ihre Ausbildung erhalten haben, in der großen Mehrzahl der Fälle abgehen, ohne irgendeine Sprache zu meistern, ohne ihre Gedanken genau ausdrücken zu können oder sonst irgendeine der Bedingungen zu erfüllen, die man jetzt an anderen Schulen von allen Klassen fordert, und die die jungen Leute instand setzen, im späteren Leben vorwärtszukommen.

Die Frage des naturwissenschaftlichen Unterrichts ist, wenn ich so sagen darf, die eine Seite der großen Frage der Einführung einer modernen Richtung an unseren Schulen und Universitäten. Niemand will etwas gegen die klassischen Fächer sagen. Ich aber bin geneigt zu sagen, daß, wenn ich einen Jungen hätte, der zur Schule ginge, ich lieber sehen würde, daß er Russisch, als daß er Griechisch lernt; denn, wie Dr. Macan sagte, steht es ganz im Einklang mit der griechischen und der naturwissenschaftlichen Tradition, Weltkenntnisse zu erwerben. Wir wissen alle sehr wohl, daß nach dem Kriege zwischen England und Rußland gesteigerte Handelsbeziehungen bestehen werden, und daß dies von großer Bedeutung sein wird. Alle diese Fragen der naturwissenschaftlichen Kenntnisse, der naturwissenschaftlichen Denkart und der stärkeren Beziehungen zwischen uns und anderen Völkern werden von gewaltiger Bedeutung sein, nicht nur für das Volk als Gesamtheit, sondern, wenn ich so sagen darf, für diejenigen Knaben, die früher in die teuren Schulen gingen und deren Eltern jetzt auf die Tatsache sehen müssen, nicht nur, ob sie es ermöglichen können, sie auf diese Schulen zu schicken, sondern ob die Ausbildung dort genügt, um sie im Leben weiter zu bringen.

Ich bitte Sie daher, die Resolution anzunehmen. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Ich erteile jetzt das Wort Herrn H. G. Wells.

Herr H. G. Wells[1]): Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Ich bin ein sehr schlechter Redner, aber wir haben uns heute nachmittag hier versammelt, um zum Besten der Naturwissenschaften zu leiden. Ich breche die Regel, die ich jahrelang hindurch gehalten habe, niemals in der Oeffentlichkeit zu reden, und ich hoffe, Sie werden mich ertragen. (Lachen.)

Ich bin kein Wissenschaftler, aber ich bin ein Lehrer mit gewissen Erfahrungen, und ich gehöre zu den Leuten, die mithelfen, den bemerkenswerten Salat anzurühren, den man öffentliche Meinung nennt. Von diesem Standpunkt möchte ich eine Bemerkung zu der Frage machen. die wir heute besprechen, daß wir es nämlich so klar wie möglich machen sollten — ich nehme an, wir alle sind fest davon überzeugt, daß es notwendig ist, mehr naturwissenschaftliche Kenntnisse zu besitzen —, daß wir es immer betonen sollten, es wiederholen und auf jede mögliche Weise einhämmern sollten, daß es zwei Arten des naturwissenschaftlichen Unterrichts gibt, und daß wir heute nur die eine Art vertreten und nicht die andere. Die eine Art des naturwissenschaftlichen Unterrichts geht dahin, Naturwissenschaftler heranzubilden und sie für Forschungsarbeiten auszubilden. Hierüber wollen wir heute nicht sprechen, sondern von dem viel Leichteren, nämlich von der Verbreitung wirklicher naturwissenschaftlicher Kenntnisse unter dem englischen Volk. (Hört, hört!) Was wir brauchen, ist, daß jedermann von irgendwelchem Einfluß und irgend welcher Macht imstande ist, mit naturwissenschaftlich gebildeten Männern zu arbeiten und die Naturwissenschaften auszunutzen. Das ist ein Vorschlag, der ganz verschieden ist von dem, Professoren der Naturwissenschaft heranzubilden und Leute für Forschungsarbeiten zu erziehen. Diese beiden Fragen müssen scharf auseinandergehalten werden in der öffentlichen Meinung (hört, hört!), denn aus dieser Unterscheidung folgt so manches. Vor allem erfordert der naturwissenschaftliche Unterricht, den wir brauchen, viel geringere Ausgaben für Apparatur, Sammlungen und dergleichen als der gründlichere und umfassendere Unterricht mit dem speziellen Zweck der rein naturwissenschaftlichen Ausbildung.

Hierzu kommt noch, daß dieser Unterricht keine besondere Zeit des Schülers in Anspruch nimmt. Was wir heute fordern, ist, daß im Lehrplan eines jeden, der zu der sogenannten gebildeten Klasse des Landes gehört, während der Schulzeit acht bis fünfzehn Stunden wöchentlich für den naturwissenschaftlichen Unterricht aufgewandt werden. Ich

[1]) Bekannter Soziologe.

glaube, wir alle sind darin einig, was wir zu verdrängen wünschen, denn irgend etwas muß verdrängt werden, um an seine Stelle den naturwissenschaftlichen Unterricht zu setzen. Wir wünschen, daß der elementare griechische Unterricht in den Schulen, der nicht zu einer gründlichen Kenntnis des Griechischen führt, aus dem allgemeinen Lehrplan entfernt wird. (Hört, hört!) Wir wünschen ferner, daß für die Naturwissenschaften Zeit geschaffen wird durch die Beseitigung künstlicher Ausarbeitungen in lateinischer Sprache, wie zum Beispiel Gedichte machen. Was weiter noch geschehen kann, ist die Beschränkung des Geschichtsunterrichts für Kinder, deren politischer Sinn noch gänzlich unentwickelt ist. (Hört, hört!) Das also wünschen wir. Wir wünschen nicht, unsere Naturwissenschaftler in Staatsmänner zu verwandeln, wir wollen auch nicht, daß ein Philosoph König des Landes ist. Was wir wünschen, ist, daß unsere Staatsmänner Fühlung nehmen mit den gewaltigen wissenschaftlichen und praktischen Kenntnissen, die wir durch die moderne Zivilisation erworben haben, daß sie daran mitarbeiten, was sie zurzeit leider nicht tun.

Wir hören jetzt sehr viel über den Ersatz unserer Rechtsanwälte und Gesetzgeber durch praktische und naturwissenschaftlich gebildete Männer. Anwälte haben ihren Platz in der Welt, und auch Politiker. Die Welt wird in großem Maße von den Politikern regiert und von den Rechtsanwälten. Was wir wünschen und fordern, ist, daß diese praktischer werden, wir wollen sie aber nicht vernichten. (Gelächter.) Ich muß meinerseits gestehen, ich teile nicht die allgemeine Verachtung und Unduldsamkeit, die wir unseren Gesetzgebern entgegenbringen. Sie setzen mich in Erstaunen, sie zeigen eine Beharrlichkeit und Geschicklichkeit (hört, hört!) — ich will nicht sagen Hartnäckigkeit und Schauspielerei —, die mich mit Bewunderung erfüllt, zuweilen beinahe mit schrecklicher Bewunderung. (Lachen.) Eine Frage müssen wir beachten, und das ist die Hauptfrage, die uns heute hier beschäftigt, nämlich die sehr wichtige Frage, die die Grundlage einer Propaganda für die Naturwissenschaften bei uns sein soll. In diesem Kriege ist von England keine große Initiative ergriffen worden, mit Ausnahme einiger Ereignisse in den Kolonien, und es gab noch keine große Expedition, die nicht gescheitert ist, und zwar kläglich gescheitert, infolge des Mangels an praktischen und naturwissenschaftlichen Kenntnissen bei den Leitern dieser Expeditionen. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Meine Damen und Herren! Die Resolution ist von Sir Edward Schaefer eingebracht und von hervorragenden Rednern von verschiedenen Gesichtspunkten aus unterstützt worden. Ich lege sie Ihnen jetzt vor und bitte Sie, Ihre Zustimmung durch Akklamation kundzugeben.

(Die Resolution wurde durch allgemeinen Zuruf angenommen.)

Der Vorsitzende: Ich erteile jetzt das Wort Sir Harry Johnston zur Begründung der nächsten Resolution.

Sir H. H. Johnston: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Ich will damit beginnen, daß ich Ihnen die Resolution vorlese. Sie lautet: „Es ist im höchsten Grade wünschenswert, daß die Regierung die große Macht, die sie zur Förderung des Studiums der Naturwissenschaften und damit zur Steigerung der Leistungsfähigkeit unserer Staatsdiener besitzt, ausübt, erstens indem sie bei den Prüfungen für den Zivilstaatsdienst im Inland und in Indien großes Gewicht auf die naturwissenschaftlichen Fächer legt.“ Ich möchte hier, da unsere Zeit kostbar ist, nur kurz einfügen, daß zwei oder drei Worte eingeschaltet werden sollen, die durch einen Irrtum ausgefallen sind. Es soll nämlich nicht nur heißen „für den Zivilstaatsdienst im Inland und in Indien,“ sondern auch für die Beamten des Auswärtigen Amts und des Kolonialamts sowie für die Reichsbeamten. Weiter: „Zweitens, indem sie von allen Kandidaten bei der Zulassung für Sandhurst gewisse naturwissenschaftliche Kenntnisse fordert.“

Ich habe nicht gewußt, daß so viele Größen hier versammelt sein werden, um gegen dieses Ungeheuer von Dummheit zu kämpfen, und ich habe, vielleicht voreilig, einen kleinen Aufsatz ausgearbeitet, um ihn hier vorzulesen (Gelächter); es wäre aber ganz unangebracht, Ihnen Ihre Zeit zu stehlen, indem ich allzusehr auf Einzelheiten eingehe und das bereits Gesagte nochmals wiederkaue.

Ich hatte in der Februarnummer des „Nineteenth Century“ — wahrscheinlich hält keiner von Ihnen die Zeitschrift — einen Artikel veröffentlicht, den die „Times“ so kurz besprach, daß er von der Presse meisterhaft boykottiert wurde; wie bereits einige der Vorredner erklärt haben, haben die meisten der großen Verleger Oxford oder Cambridge absolviert und die übliche Schulbildung durchgemacht, so daß die Verurteilung des bestehenden Prüfungswesens in gewissem Sinne eine Verurteilung ihrer eigenen Vergangenheit bedeutet. Ich kann sagen, daß dieser Artikel sehr sorgfältig ausgearbeitet war. Ich habe die Ehre, zu den Leitern einer wichtigen Abteilung der Universität von

London zu gehören, die Zugang zu allen Prüfungszeugnissen hat, von denen ein großer Teil vertraulich ist. Ich machte keinen Mißbrauch von vertraulichen Mitteilungen, aber ich berief mich auf Dokumente, die sie alle aus der Königlichen Druckerei zum Preise von $9^1/_2$ Pence oder $3^3/_4$ Pence kaufen können. Wer also sich für die Einzelheiten interessiert, kann diese in den mir unerklärlichen Prüfungsvorschriften für die verschiedenen Aemter finden und braucht auch nur den Artikel einzusehen. Zu meiner eigenen Rechtfertigung und Beruhigung, wenn schon nicht zur Ihrigen, gestattet mir der Verleger, in der Juninummer derselben Zeitschrift den Vortrag zu veröffentlichen, den ich Ihnen heute erspare. (Lachen.)

Ich will aber Ihre Aufmerksamkeit auf einen der wichtigsten Punkte des verderblichen Kreislaufes lenken, nämlich darauf, daß die Regierung einen gewaltigen Bedarf an gelernten Arbeitern hat, und zwar nicht nur jetzt, sondern schon seit geraumer Zeit, und daß sie zweifellos in Zukunft noch viel mehr Kräfte brauchen wird. Um diese geschulten Arbeiter zu erhalten, geht sie aber den schlechtesten Weg. Sie prüft die Leute durch eine Prüfung, die keineswegs zeigt, ob sie für die Laufbahn, die sie einschlagen wollen, geeignet sind. Zurzeit, seit der Aenderung der mißglückten Reformen von 1907, gibt es nur eine Prüfungsvorschrift für alle die Beamtenstellen, die ich aufgezählt habe, einschließlich Landwirtschaftsministerium, Handelsministerium und gewisse Stellen im allgemeinen Postdienst. Sie brauchen nur meinen Artikel zu lesen, und Sie werden da eine seltsame Liste von Gegenständen finden. Sie finden hier Griechisch und Latein in weitem Maße, und jedes dieser Fächer ist mit, glaube ich, 2400 Mark bewertet. Und so kommt es, daß die jungen Leute, die diese Laufbahn einschlagen wollen, den Weg der geringsten Schwierigkeiten wählen, sie wählen naturgemäß die klassischen Fächer bei den Prüfungen. Sie bestehen sie mehr oder weniger gut und gehen dann nach Indien, Afrika, in die Kolonien oder Schutzgebiete oder dienen uns — in oft sehr stupider Weise — im Handelsministerium und im Landwirtschaftsministerium, da sie mit dieser klassischen Bildung belastet sind. Ich habe die Zahl derer aufgezählt, die andere Fächer wählten, und Sie werden sehen, wie gering die Zahl derjenigen ist, die einen Gegenstand wählten, der mit der Laufbahn, die sie wählten, nur entfernt in Berührung steht. Bei allen sogenannten Reformen kamen die Naturwissenschaften immer besonders zu kurz, obwohl die Naturwissenschaften als Prüfungsgegenstand zugelassen wurden. Dies ist aber auch nur durch wohlwollende Pedanten

bewirkt worden. (Lachen). Statt daß ein nützlicher Lehrplan ausgearbeitet wird für diejenigen, die nach Indien, Afrika oder sonstwohin gehen wollen, haben wir nur eine Prüfungsvorschrift für all diese Beamtenstellen; und Sanskrit ist für einen modernen Gegenstand angesehen worden, Sanskrit, das durch zweitausend Jahre hindurch keine lebende Sprache mehr ist. (Lachen.) Man dachte, es wird den Leuten nützen, wenn sie in Bombay landen, um mit den Trägern im Hafen zu verhandeln, und es sollte gleich nützlich sein für den Postdienst, das Landwirtschaftsministerium und das Handelsministerium, denn für alle diese Stellen ist Sanskrit im Lehrplan vorgeschrieben. (Lachen.)

Die Prüfungen sind so eingerichtet, daß sie nichts, was für den speziellen Beruf nützen kann, lehren. Was ich Ihnen nun darlegen möchte, ist: Die Staatsbeamtenstellen sollen nicht alle nach einem Schema, mit einer Prüfungsvorschrift behandelt werden. Es müßte eine Prüfung geben für die Beamten im Inland, bei der, sagen wir, viel Rechtskunde gefordert wird. Für den Dienst im Landwirtschaftsministerium sollten Chemie und Landwirtschaft, für den Dienst im Handelsministerium Handelswissenschaft und fremde Sprachen verlangt werden und so weiter. Dann wieder soll für die Leute, die nach Indien gehen, eine andere Prüfung verlangt werden und wieder eine andere für diejenigen, die in den afrikanischen Kolonien dienen wollen. In den Naturwissenschaften war die gestellte Frage etwa: „Beschreibung der Struktur der roten Algen". Ich kann Ihnen nicht die Fragen aus den anderen Fächern geben, weil ich die Namen nicht aussprechen kann, aber keine der Fragen hatte auch nur die leiseste Beziehung zu Indien. (Gelächter.) Da hörten wir nichts von der Verbreitung ansteckender Krankheiten, was doch eine sehr nützliche Kenntnis wäre, nichts über die indische Botanik, nur über Histologie. Nichts hörten wir über die Verbreitung der Tiere, diese so wichtige Frage, nichts über die Eigenschaften bestimmter Wurzeln und so weiter. Bei all diesen Prüfungen ist nichts von praktischem Wert für die Personen, die dem Staate in dieser Eigenschaft dienen wollen. Es wären wichtige Prüfungsfragen für angehende Physiologieprofessoren zu Hause, in derselben Art und Weise, wie sie es für Professoren der griechischen Sprache wären, weil ja noch sehr viel über die Geschichte der griechischen Sprache zu finden ist.

Worauf ich aber Ihre Aufmerksamkeit lenken will, das ist der praktische Wert des naturwissenschaftlichen Unterrichts und die unbedingte Notwendigkeit, daß die Erziehung und Ausbildung all der Leute, die in den verschiedenen Berufen dem Lande dienen sollen, durchaus modern sein muß. Es ist des öfteren hier Sandhurst erwähnt worden. Können Sie es für möglich halten, daß, wie dies der Fall ist, in den während des Krieges revidierten Prüfungsvorschriften für diejenigen, die die Prüfung in Sandhurst ablegen wollen, um als Offiziere in die Armee einzutreten, Griechisch und Latein noch vorgeschriebene Gegenstände sind und mit 2000 Mark bewertet werden? Ich appelliere nun an Ihren gesunden Menschenverstand und an Ihr Wissen, um mir zu sagen, was dies einem Manne nützen kann, der im Begriff ist, in Frankreich zu kämpfen oder den Feldzug in Mesopotamien mitzumachen. Alles wird pedantisch beibehalten. Das Arabisch, das in den Schulen und Colleges für diese Prüfungen gelehrt wird, ist nicht das Arabisch, das in Nordafrika, in Syrien oder Mesopotamien oder Ägypten gesprochen wird; es ist das Arabisch von Tausend und eine Nacht. (Gelächter.) Ebenso steht es mit Persisch. Ich erinnere mich, daß, als ich in Ostafrika war und mit Persern zu tun hatte, die uns sehr nützten, ich es versuchte, ein bißchen Persisch zu lernen, und ich schrieb nach Hause um Handbücher, von denen viele in Oxford gesammelt sind. Ich fand nun, daß es ein klassisches Persisch war aus der Zeit von Omar Khayyam, aber nicht das Persisch, das heute in Schiras gesprochen wird. Ich versuchte es, diese Bücher nutzbar zu machen, indem ich sie mit einigen Schirasenen durchging, und ich versuchte das Persisch, das am Persischen Golf gesprochen wird, zu verstehen.

Ich will Sie nicht länger aufhalten. Ich appelliere aber an die Männer der Wissenschaft, daß sie ihren ganzen Einfluß geltend machen, um eine Reform unserer Ausbildung durchzuführen und die bestehende Pedanterie beiseitezuschieben. Wir bewegen uns in einem verderblichen Kreis. Denn wenn Sie zu Mr. Asquith gehen, dann wird er Sie wahrscheinlich abweisen, indem er sagt, daß er nicht klüger ist als die Staatsbeamten oder wer sonst den Lehrplan ausarbeitet. Ich will mit einem kleinen Beispiel schließen. Ich bin viel auf englischen Schiffen gereist zu einer Zeit, bevor noch der fremde Wettbewerb sie erträglich machte, und als ich einst fragte, warum wir wieder so eine schreckliche Menge von fettem Essen hatten, wie Steak und Zwiebel, Kaldaunen und Zwiebel, Kabeljau und all dergleichen, da wurde mir gesagt: „Das ist

die Wahl des Oberstewards, und der Oberstewart gibt Ihnen, was er zu Hause am liebsten hat." (Gelächter.) Das ist es, worunter wir alle leiden. (Hört, hört!)

Mr. Asquith hat die City-of-London-Schule und die Schule in Balliol durchgemacht, und er will Ihnen geben, was er zu Hause für das Beste hält. Er glaubt, es gibt keine Weisheit außerhalb der Kreise der Staatsbeamten, die seine langjährigen Freunde sind, und so geht dieser verderbliche Kreislauf immer weiter. Man möchte gleichsam nach einer Modernisierung des Ausbildungswesens schreien. Als ich aus Afrika zurückkam, wurde ich von Lord Reay gebeten, die Frage des Unterrichts der afrikanischen Sprachen in London aufzunehmen; ich konnte nur bezeugen, daß unsere Macht nicht nur verfünffacht, sondern verhundertfacht würde, wenn wir in Afrika mit den Leuten eine Sprache redeten, die sie verstehen könnten, und das haben auch andere beobachtet. Der Gedanke eines Instituts für den Unterricht moderner orientalischer Sprachen in London wurde vom Schatzamt nur zögernd aufgenommen. Aber es wurden so viele Gründe dafür vorgebracht, daß das Schatzamt 40 000 Pfund Sterling als Anfangssumme gewährte. Aber wie schwer wurde sie nur gewährt, weil die ständigen Beamten nur das zu geben geneigt sind, was sie zu Hause für das Beste halten. Sie hatten niemals Unterricht in malaiischer Sprache, warum sollte da die jüngere Generation diesen Vorzug genießen und in den Kolonialdienst gehen? So wurde dies große Problem in die Hände von Männern gelegt, die, wie Sie schon aus ihren Namen ersehen können, dem alten Stand der Dinge zugetan waren. Trotzdem 1909 die Angelegenheit in die Hand genommen wurde, haben wir heute noch kein Institut für den Unterricht in den orientalischen Sprachen in London. Das Geld ist nur für nutzlose Unternehmungen ausgegeben worden.

Ich möchte Ihnen die Resolution dringend empfehlen; ich hoffe, sie wird in dieser Versammlung nicht nur Unterstützung finden, sondern ich hoffe, daß Ihre Stimme sich als Protest gegen die Vergangenheit und als fester Entschluß für die Zukunft im englischen Reich verbreiten wird. (Lebhafter Beifall.)

Der Vorsitzende: Ich erteile das Wort Herrn Professor Poulton.

Professor Poulton: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Wir haben noch eine Reihe von Resolutionen und eine lange Rednerliste, so daß ich nur einige Worte zur Unterstützung dieser Resolution sagen will.

In unserem gegenwärtigen System ist ein kleiner Fehler, der bisher noch von keinem Redner erwähnt wurde. Wir haben bei uns in England Sachverständige für alle naturwissenschaftlichen Fächer und alles, was wir brauchen. Wir haben im Vergleich zu unserer Bevölkerungszahl ebenso viel und vielleicht noch mehr als in anderen Ländern, aber der Fehler ist der, daß wir uns nicht an sie gewandt haben. Nehmen wir nur das kleine Beispiel der Stahlschilde zum Schutz unserer Soldaten vor den Schrapnellkugeln. Ich glaube, es gibt kein Land, in dem man eine größere Zahl von Sachverständigen für die Erzeugung der für diesen Zweck geeignetsten Stahlart finden kann. Wie kommt es aber, daß lange Zeit hindurch — lange bevor die Angelegenheit durchgeführt werden konnte und als sie durchgeführt wurde — die Leute, die die notwendigen Lieferungen übertragen bekamen, Schilder und Helme erzeugen konnten, die viel mehr Schaden als Nutzen stifteten? Dies zeigt, daß unser Ausbildungssystem derart ist, daß es Männer hervorbringt, welche glauben, daß sie beurteilen können, welches der richtige Mann ist, an den man sich zu wenden hat. Die Sachverständigen oder vielmehr vermeintlichen Sachverständigen wurden gewählt von Leuten, die nicht wußten, wo die wahren Sachverständigen sind. Der Erfolg ist der, daß wir erst jetzt im zweiten Kriegsjahr die richtige Art des betreffenden Artikels herstellen. Jetzt stellen wir ihn so her, wie es auch schon zu Beginn hätte geschehen können, wenn wir uns an die richtigen Leute gewandt hätten. (Hört, hört!) Ich glaube, daß der Plan, wie er von Sir Ray Lankaster herrührt, dem wir so viel Dank schuldig sind für das Programm, für das wir kämpfen (hört, hört!), ich glaube, daß eine Aenderung in der naturwissenschaftlichen Atmosphäre des Landes das englische Volk etwas bescheidener machen würde und auch etwas geneigter zur Heranziehung naturwissenschaftlich gebildeter Leute, wenn es sich darum handelt, Sachverständige für einen bestimmten Zweck zu finden. Es ist beschämend, daß wir zwar viel Fähigkeiten haben, aber so geringen Gebrauch davon gemacht haben, und daß so wenig organisiert ist. (Hört, hört!)

Der Zweck der heutigen Versammlung ist, wie schon vorher gesagt wurde, nicht zu diskutieren. Schon damals, als Professor Huxley vor fünfzig Jahren den Arbeitern Vorträge hielt, kam nichts als eine bloße Diskussion heraus. Unsere Gegner wären nur zu froh, wenn man noch weitere fünfzig Jahre diskutieren würde. Wir wollen lieber einen

anderen Weg gehen und dem Grundsatz huldigen: „Wer steht auf unserer Seite?“ Die Verhältnisse haben gezeigt, daß, wenn das englische Volk nicht bereit ist, jetzt zu handeln, es niemals bereit sein wird, zur Tat überzugehen. (Hört, hört!)

Der Vorsitzende: Dr. Gow, der Direktor der Westminster-Schule stand als nächster auf der Rednerliste; da er jedoch nicht anwesend ist, so erteile ich das Wort Herrn Nowell Smith, dem Direktor der Sherborne-Schule. (Dr. Gow kam ins Burlingtonhaus, konnte aber infolge Ueberfüllung des Versammlungslokals keinen Eintritt erlangen.)

Herr Nowell Smith: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Ich wurde gebeten, diese Resolution zu unterstützen, und ich tue dies gern und kurz, zum Teil weil ich über anderthalb Stunden beinahe erstickt wäre in einer Versammlung, die, wie ich hoffe, unmöglich wäre, wenn wir es etwas besser verstünden, die Gesetze der Hygiene anzuwenden (Gelächter), zum Teil auch, weil ich meinen Zug erreichen muß.

Bevor ich die Resolution selbst unterstütze, will ich noch mit einem Wort erwähnen, wie freudig ich den allgemeinen Vorschlag begrüße, der der Versammlung heute vorgelegt wurde, nämlich daß der naturwissenschaftliche Unterricht ein integrierender Bestandteil — der Ton liegt auf dem Wort „integrierend“ — des Lehrplans aller Hochschulen Englands bilden soll. Ich bin keineswegs ein Delegierter der Schulen, ich spreche nur für mich als Privatperson. Aus der Erfahrung meiner Studienzeit in Winchester und meiner jetzigen Stellung kann ich sagen, ja fühle ich mich verpflichtet zu gestehen, daß ich ein Vertreter des Erziehungssystems der Schulen bin, die heute nachmittag von manchen Sprechern so verächtlich behandelt wurden. Ich habe außerdem fünfzehn Jahre in Oxford verbracht als Schüler und Lehrer der klassischen Sprachen und habe so die Anschauungen in mich aufgenommen, die diejenigen, welche die Resolution, die ich jetzt unterstütze, einbrachten, als verantwortlich für unsere Fehler und Mißgriffe ansehen. Nun, meine Damen und meine Herren, ich will hoffen, daß der bestimmte Zweck dieser Resolutionen uns zu einem weiteren Ziel führen wird, nämlich zu einem neuen Erziehungssystem für die Jugend unseres Volkes und speziell für die Jugend der sogenannten führenden Klasse, zu einer Erziehung, die einerseits frei ist von gewissen veralteten Fesseln, anderseits von den tödlichen Polypen des großen Prüfungstintenfisches, des Prüfungssystems, welches bedauerlicherweise einer der Vorredner augenscheinlich ängstlich behütet sehen will. Ich glaube, Sie werden sehen, daß nur wenige Leute in meiner

Stellung, das heißt als Leiter öffentlicher Schulen, nicht innig einen Fortschritt im Sinne der vorgeschlagenen Resolutionen begünstigen und befürworten, und daß es nur wenige gibt, die derartige Aenderungen im Prüfungsplan unserer Schulen nicht willkommen heißen. Ich meine vor allem die Prüfungen an den Universitäten für den Eintritt in den Staatsdienst, sowie die Berufsprüfungen; es handelt sich um Aenderungen, die den Lehrplan der öffentlichen Schulen mehr den modernen Verhältnissen des Lebens und des Wissens anpassen würden.

Dies führt mich geradenwegs zu dieser zweiten Resolution, einer Resolution, die ich, offen gestanden, nicht unterstützen würde, wenn ich nicht die feste Hoffnung und den Glauben hätte, daß ein Vorgehen dieser Art zu einer weiteren und gründlicheren Reform führen wird.

Was nun die Prüfungen in Sandhurst anbetrifft, so habe ich wahrscheinlich viel mehr Erfahrung hierüber als einer der Herren Vorredner, und ich bin der Ansicht, daß die Naturwissenschaften für die Jünglinge, die nach Sandhurst gehen wollen, ebenso als Lehrgegenstand gefordert werden sollen wie für die Zulassung in Woolwich. Meiner Meinung nach würde die Prüfung in Sandhurst sehr verbessert werden vom Standpunkt der Heranbildung der besten Offiziere, wenn sie mehr nach dem Muster der jetzigen Osborneprüfung ausgestaltet würde, das heißt wenn bestimmte Fächer Vorschrift wären, wozu die Naturwissenschaften gehören sollten, wie dies vor ein paar Jahren war, und wenn dann die Angaben der Jungen, vertrauliche Mitteilungen und mündliche Unterredungen, ausschlaggebend wären für die Wahl der Kadetten anstatt der ausschließlich schriftlichen Bewertungsprüfung. (Hört, hört!) Welches System immer aber auch herrscht — es bestehen hier gewisse Schwierigkeiten, ich glaube hauptsächlich politischer Natur —, so bin ich doch voll überzeugt, daß die Naturwissenschaften ein vorgeschriebenes Lehrfach sein sollen, wie dies in Woolwich der Fall ist.

Nun die Prüfungen für den Zivilbeamtendienst. Wie wir alle wissen, finden diese statt nach der Absolvierung der unteren Grade, und die Mehrzahl der Kandidaten ist zum Teil an den Universitäten ausgebildet. Ich glaube nicht, daß diese Prüfung für die Beamtenlaufbahn geändert werden kann ohne eine Reform der Universitätsprüfungen. Ich unterstütze diese Resolution, weil ich glaube, daß wir auf diese Weise zu dieser weiteren Reform kommen können. Das englische Volk und naturgemäß auch die englische Regierung entschließen sich nur schwer und langsam zu einem weiten, umfassenden Plan, sei es bei der

Rekrutenwerbung, sei es bei der Steuererhebung oder bei irgendeinem anderen Ziele. Wir können sie nur antreiben durch irgendeine besondere Bewegung, bei der sie das Ziel zu sehen glauben, aber in der Tat nichts sehen. Sie belieben dies praktisch zu nennen. Ich glaube, daß dieser Weg, den wir einschlagen, den Anstoß gibt für diese so notwendige Reform für die übrigen Prüfungen. Denn all unsere viel zu sehr komplizierten Prüfungen, sowohl die Aufnahmeprüfungen für Oxford und Cambridge und mehr noch die Scholarshipprüfungen müssen geändert werden und zwar ernstlich und gründlich durchdacht werden, wenn die Reform irgendwie erfolgreich sein soll.

Zum Schluß möchte ich noch folgendes sagen. Der Grund, weshalb ich die Resolution an sich nicht unterstützen würde, es sei denn in Verbindung mit den anderen, ist der, daß es nicht unser Endziel ist, die Erziehung unserer Soldaten oder unserer Beamten ins Auge zu fassen, wir müssen vielmehr an die Ausbildung des gesamten Volkes denken, hauptsächlich aber des Volkes und derjenigen Kreise, die durch ihre Erziehung und ihre Verhältnisse in der Lage sind, führende Stellungen einzunehmen, sei es im Parlament, in der Industrie, sei es im Handel oder im Handwerk und vielleicht auch noch mehr in unserer Verwaltung. Denken Sie nur an ein Beispiel der unzähligen Dinge und Fragen, für die wir eine wissenschaftlichere Ausbildung und eine innigere Beziehung zum Leben brauchen, nämlich an die Frage der Säuglingssterblichkeit, die in den letzten Wochen erörtert wurde. Das einzige Mittel, das praktisch in Betracht kommt, ist die Gemeindeverwaltung und die öffentliche Meinung, und weiter kann durch die Ausbildung viel geschehen. Der beste Weg zur Lösung der Frage ist eine bessere Erziehung. Augenblicklich staunen wir alle über die glänzende Gründlichkeit, Vorsorge und Umsicht, mit der die Deutschen die Kräfte der Natur für ihren großen Eroberungsmechanismus bezwungen haben. Aber nach dem Kriege werden uns noch viele Probleme entgegentreten, und das größte Vorrecht aller, die sich mit Erziehungsfragen beschäftigen, und unsere heiligste Pflicht ist es, danach zu streben, unser Volk für den Kampf gerüstet zu machen. In welchem Geiste nun sollen wir unser Volk ausbilden? Im wissenschaftlichen Geist, das heißt in dem Geist, den wir alle von der Regierung abwärts aus Nachlässigkeit, Furcht oder Unachtsamkeit zu vergessen bereit sind, in dem

Geiste, der die Wirkungen der Ursachen erkennt, der erkennt, daß Blutvergießen eine Folge des bewaffneten Kampfes ist, und der erkennt, daß, ob wir es wollen oder nicht, wir den Gesetzen der Natur gehorchen müssen, im Geist desjenigen Beamten, der diese Gesetze in freier und furchtloser Art studiert und befolgt. (Hört, hört!) In der Hoffnung, daß unsere Bestrebung zu diesen weiteren Zielen führen wird, unterstütze ich diese Resolution aufs wärmste. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Ich erteile das Wort Professor Turner, Professor der Astronomie.

Professor H. H. Turner: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Vor der Versammlung habe ich Huxleys Essays wieder einmal gelesen, und ich bitte um die Erlaubnis, Ihre Aufmerksamkeit nur auf zwei Punkte aus der Fülle des Materials zu lenken. Der erste zeigt das Verhalten Huxleys, der den biologischen Unterricht an den Schulen dringend forderte. Er bemerkte hierbei, daß das Sezieren der Tiere nicht angezeigt sei, und er empfahl daher, daß die Grundlagen an den Pflanzen gelernt würden. Er beschäftigte sich also hier mit einer Frage, die auch von Herrn Wells gestreift wurde. Es ist sehr wohl möglich, daß wir der Zweckmäßigkeit, und ich möchte auch sagen der Billigkeit des naturwissenschaftlichen Unterrichts nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt haben. Ich kann dies hier nicht näher erörtern. Ich zweifle nicht, daß die Sache Beachtung finden würde, aber ich glaube, das Ergebnis wäre eine Enttäuschung. Der naturwissenschaftliche Unterricht muß naturgemäß kostspielig sein. Nehmen wir nur zwei Beispiele aus dem täglichen Leben: Welch eine Fülle von Belehrung findet doch ein Junge an einem Motorwagen oder einem Motorrad, Kenntnisse, die er sich wohl nicht auf andere Weise verschaffen kann. Doch kann man dies nicht eine billige Methode nennen. Oder denken wir an die Photographie; wieviel lernt ein Junge, dem es möglich ist, mit photographischen Apparaten zu spielen; die billigste Methode wäre sicher, man ließe ihn auf einen Knopf drücken und ließe dann seine Einbildungskraft für das übrige sorgen. Die Ausgaben für die Mißgriffe und das Mißlingen der Versuche wären zwar so erspart, aber der erzieherische Wert wäre ebenfalls dahin. Meiner Ansicht nach muß eine naturwissenschaftliche Ausbildung unbedingt kostspielig sein. Die Lösung der Schwierigkeit liegt auf dem Weg, den der letzte Redner, der Direktor von Sherborne, kürzlich angedeutet hat. Man muß von den Eltern verlangen, daß sie mehr zahlen. Selbstverständlich wird sich Widerspruch gegen diese Sonderausgaben erheben, und deshalb verlangen wir einen sogenannten künstlichen Anreiz durch eine Umgestaltung der Prüfungen,

um so dem unvermeidlichen Druck zu begegnen, den jede Forderung nach Mehrausgaben mit sich bringt.

Der zweite Punkt zeigt die Selbstlosigkeit Huxleys. Wie wir alle wissen, war Huxley Zoologe, und dennoch ist einer der Haupt- und Kardinalpunkte bei seiner Erörterung der medizinischen Ausbildung, wie so oft in seinen Essays erwähnt wird, der Ausschluß der Zoologie aus dem medizinischen Lehrplan. Er sagt, der Student der Medizin habe hierfür keine Zeit, und es sei ein Luxus, der beseitigt und vermieden werden muß.

Dieser selbstlose Gesichtspunkt und diese Anschauungsweise ist heute vertreten durch die Anwesenheit zahlreicher hervorragender Vertreter der klassischen Fächer, die hier versammelt sind, um mit uns zu sympathisieren, und hierzu gehören auch die Direktoren von einem oder zwei Oxforder Colleges. Wir können aber nicht leugnen, daß deren Haltung verschieden ist. Um noch ein anderes Beispiel für den Gegensatz zu Huxley zu geben: Ich hörte, daß der Leiter eines Oxforder College erklärte, daß, da es wünschenswert sei, daß ein Geistlicher Griechisch beherrschen soll, und da es sehr oft vorkommt, daß ein Mann sich erst spät entschließt, ob er Geistlicher werden will oder nicht, alle Knaben und jungen Leute als künftige mögliche Geistliche angesehen werden sollen und zum Studium des Griechischen angehalten werden, bis sie über das kritische Alter hinaus sind. (Gelächter.) Ich glaube, dieses Argument würde hier nicht viel Anklang finden, es hatte aber die Sympathie der Mehrzahl der Oxforder Hörer, die die eigentlichen Gesetzgeber sind, und daher liegt diese Art der Macht in Händen von Leuten, die die Ansicht vertreten, daß wir irgend etwas nach Art der in den Resolutionen angedeuteten künstlichen Maschinerie haben müssen, um Fortschritte in der von uns gewünschten Richtung zu machen.

Wenn ich es in anderer Weise ausdrücken kann, so glaube ich, daß gerade der Umstand, daß die Aenderung des Prüfungswesens von den Leuten der eben beschriebenen Art so sehr bekämpft wird, uns zeigt, daß wir auf dem richtigen Wege sind. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Ich unterbreite Ihnen jetzt die zweite Resolution und bitte Sie, Ihre Zustimmung durch Akklamation zu erteilen.

(Die Resolution wurde durch allgemeinen Zuruf angenommen.)

Der Vorsitzende: Ich erteile jetzt das Wort Sir Ray Lankaster.

Sir Ray Lankaster: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Ich will nur in wenigen Worten die dritte Resolution

begründen, die sich auf die praktische Methode bezieht, die wir in dieser Frage befolgen sollen. Die Resolution besagt: „Die Versammlung ist der Ansicht, daß die in Resolution II angedeutete Methode die einzige ist, durch die die gewünschte Aenderung in der Haltung der Schulen und Colleges Englands gegenüber den Naturwissenschaften hervorgebracht werden kann, um die Kenntnis und das Verständnis dieser naturwissenschaftlichen Fächer allgemein zu machen. Da sich die Erfolge derartiger Aenderungen erst im Laufe der Jahre entwickeln, ist es unbedingt notwendig, daß die Angelegenheit sofort von der Königlichen Regierung in die Hand genommen wird."

Ich glaube, es ist dies ein Vorschlag, über den man streiten kann; als ich jedoch mit verschiedenen Freunden mich darüber unterhielt, fand ich, daß er nicht allgemein verstanden wurde.

Die Resolution besagt, daß die in Resolution II angedeutete Methode, das heißt, daß in den Prüfungen für den Staatsdienst den Naturwissenschaften ein Hauptgewicht beigelegt werden soll, die einzige ist, die angängig ist für diejenigen, die die gewünschte Aenderung in der Haltung der Schulen und Colleges den Naturwissenschaften gegenüber herbeiführen wollen. Es heißt nicht, daß dies der einzige mögliche oder gangbare Weg ist, aber es ist der einzige, der allein in der Praxis beschritten werden kann. Niemand, auch nicht die Residents der Universitäten selbst, haben die Macht, eine Aenderung dieser Universitätsbeschlüsse herbeizuführen. Die Statuten der alten Universität sind derart, daß, wenn irgendein Beschluß vom Rat der Universität und hierauf von der Kongregation der Residents gefaßt wird, er den nicht einheimischen Mitgliedern vorgelegt werden muß, die die Leitung der Universität kontrollieren, etwa in der Art, wie ein zufälliger Besucher eines Hotels eine Hotelleitung und die Führung eines Hotels, in dem er einst eine Nacht zugebracht hat, wieder kontrollieren kann. Es kommen alle ehemaligen Mitglieder nach Oxford und Cambridge zur Abstimmung und Verhütung einer Aenderung. Diese Verfassung kann nicht abgeschafft werden, es sei denn durch ein Parlamentsgesetz. Unsere Resolution besagt nun nicht, daß wir einen derartigen Parlamentsbeschluß nicht herbeiführen können. Aber tatsächlich ist ein Parlamentsgesetz erforderlich, damit die Universitäten irgend etwas in dieser Frage unternehmen können, und die Schulen sind wieder an die Universitäten gebunden. Solange die Universität nicht ihre Prüfungsvorschriften ändert, und solange die Colleges nicht die Wahl der Gegenstände ändern, für welche sie Stipendien gewähren, solange können die Schulen nicht ihren Lehrplan ändern. Die

Schulen sind nicht autonom. Es ist wohl wahr, daß viele Schulen vermögend sind, aber wie viele vermögende Institute geben das Zwanzigfache aus. Sie geben das Zwanzigfache aus in der Hoffnung, dafür wieder Einnahmen zu ernten. Diese Schulen müssen den Bedürfnissen der Prüfungen für die Universitäten, die Beamtenlaufbahn und für Sandhurst genügen. Die englischen Eltern verlangen Vorbereitung für diese Prüfungen, und dafür zahlen sie ja Schulabgaben. Vor vierzig Jahren war eine Bewegung im Gange, eine Aenderung herbeizuführen, aber die damaligen Reformfreunde konnten die Aenderung nicht durchsetzen. Es ist klar, daß Gründe vorhanden sind, warum die Eltern sagen: „Ich wünsche nicht, daß die Naturwissenschaften im Lehrplan der Schulen eine vorherrschende Stellung einnehmen." Die Regierung legt den Naturwissenschaften keine besondere Bedeutung bei, und es werden für die höheren Beamtenstellen keine speziellen naturwissenschaftlichen Kenntnisse verlangt. Die erfolgreichen Bewerber werden nach Indien gesandt und finden dann entweder hier oder im Inland eine Stelle, und später erhalten sie eine Pension. Naturwissenschaften werden nicht gefordert, und die Folge davon ist, daß keine Aenderung durchgeführt wurde und durchgeführt werden kann, um den Naturwissenschaften im Schullehrplan eine führende Stellung zu verschaffen. Ich will durch diese Resolution auf die Wichtigkeit einer Aenderung der Prüfungsvorschriften hinweisen und fordern, daß den Naturwissenschaften die gleiche Stellung eingeräumt wird wie den anderen Fächern. Nur auf diese Weise kann dem naturwissenschaftlichen Unterricht in den Schulen mehr Beachtung geschenkt werden.

Ich möchte noch ein Wort sagen über die Frage, die mein Freund Nowell Smith den „Prüfungstintenfisch" genannt hat. Es nützt nichts, diesen Prüfungsgang anzugreifen; er ist einmal da, und wir können ihn nicht auf einmal beiseiteschaffen. Ja ich glaube sogar, wir können ihn niemals als ein Mittel zur Qualifikation abschaffen. Viel mehr könnte man einwenden gegen die Wettbewerbsprüfungen, und ich wäre sehr froh, wenn man diese auf ein Minimum reduzieren könnte. Die Qualifikationsprüfungen aber erscheinen mir notwendig. Es handelt sich nur darum, sie gut auszugestalten.

Ein weiterer Punkt bedarf noch der Erwähnung. Es ist sicherlich wahr, daß, wie schon dargelegt wurde, wir nicht annehmen dürfen, daß unsere klassischen Freunde, die Direktoren der Universitätscolleges und die anderen hier Anwesenden, die Hauptmasse der klassischen Lehrer und Vortragenden repräsentieren. Es gibt aber noch eine Klasse, die ich nicht näher bezeichnen möchte, die an unseren Universitäten lehrt,

und welche behauptet, daß ein klassisches Studium allein einen Mann befähigt, höhere Verwaltungsstellen bei der Regierung einzunehmen. Dies ist jedoch nur Täuschung. Ich habe sehr oft gefragt, wie man erklären wolle, daß nur ein klassisches Studium hierzu befähige, und erhielt die Antwort: „Sehen Sie die Erfolge, Sie finden die beste Menschenklasse im Beamtenstab." Zweifellos sind die Beamten, die die höchsten Prüfungen bestanden und die besten Stellen errungen haben, sehr befähigte Männer; wenn jedoch die chinesische Sprache Prüfungsgegenstand gewesen wäre, so hätten sie dasselbe Ziel erreicht. Die Beobachtung, die wir machen, ist die, daß diese Männer nicht nur durch ihr klassisches Studium nicht bevorzugt sind, sondern daß sie durch ihre ausschließliche Beschäftigung mit dem Studium der klassischen Literatur und Philosophie in gewissem Maße einen Schaden erlitten haben, und daß es für sie und die Nation sehr vorteilhaft wäre, wenn sie einen Teil, etwa die Hälfte der Zeit, dem Studium der Naturwissenschaften gewidmet hätten. Sie würden dann viel brauchbarere Beamten sein. Ich bin der Ansicht, und ich glaube, auch unsere klassischen Freunde werden dies zugeben, daß eine rein klassische Bildung einen ungünstigen Einfluß haben kann und auch häufig hat. Sie führt dazu, den Mann zu einem Kritiker und Buchgelehrten zu machen, der nur wenig Kenntnisse von den Tatsachen, der Natur und der Geschichte unserer Welt besitzt. (Hört, hört!) Es muß daher die Behauptung, die in einer geradezu arroganten Weise von einigen meiner ehemaligen Oxforder Kollegen aufgestellt wurde, — daß nämlich die klassische Ausbildung einen Mann für die höheren Beamtenposten unbedingt fähig macht und daß dies die einzige Art der Ausbildung ist, die dies ermöglicht — es muß also diese Behauptung als ein Vorurteil zurückgewiesen werden, ein Vorurteil, das nur aufrecht erhalten wird, weil es ihre eigene Ausbildung und ihre gegenwärtige Beschäftigung als Lehrer in ein günstiges Licht setzt.

Ein weiterer Punkt. Die Naturwissenschaften, deren Einführung in die Schulen wir anstreben, würden, wie Herr Wells und andere Redner ausgeführt haben, einen Teil der allgemeinen Ausbildung in diesen Schulen darstellen. Wir meinen damit nicht, daß alles, wie bisher, ein Bruchstück bleiben soll. Wir wünschen, daß die Naturwissenschaften ein Hauptfach im Schulplan wer-

den und daß die klassischen Sprachen den Naturwissenschaften zugesellt werden, nicht aber die Naturwissenschaften den klassischen Sprachen. (Beifall.)

Dr. L. R. Farnell, Rektor des Exetercollege in Oxford: Mylord. meine Damen und meine Herren! Alle Redner haben damit begonnen, daß sie ihre Sympathie für die Bewegung zum Ausdruck brachten. Sir Ray hat mich gebeten, die wichtigste der Resolutionen zu unterstützen. ich glaube, es ist auch die schwierigste, und ich komme dieser Aufforderung mit Vergnügen nach.

Ich möchte zuerst sagen, wie innig ich mit der heutigen Versammlung sympathisiere, gehöre ich doch zu den Leuten, von denen Sie heute schon einen hervorragenden Vertreter im Direktor des University College gesehen haben; ich habe mein ganzes Leben dem Hellenismus gewidmet und hege eine große Bewunderung für die gewaltigen Errungenschaften der Naturwissenschaften. Vielleicht habe ich dieses Gefühl erworben, als ich an derselben Schule war wie der Herr Premierminister, und zwar vier Jahre nach ihm, als der Chemieunterricht gerade eingeführt wurde. Ich nahm an diesem Unterricht teil, aber der Chemieunterricht umfaßte nur eine Stunde wöchentlich neun Jahre hindurch. Ich lernte nicht eine einzige chemische Tatsache, die späterhin für mich von Nutzen war, denn was man nur eine Stunde in der Woche lernt, das vergißt man immer. Die einzige witzige deutsche Dame, die ich kannte, definierte „Kultur" als dasjenige, was übrig bleibt, wenn wir alles vergessen haben, was wir in der Schule gelernt haben. Der Eindruck, den ich gewann, war, daß die Naturwissenschaften in unserem Leben eine große Rolle spielen, daß sie etwas hervorragend Vollendetes und sehr Interessantes selbst für den Humanisten sind. Ich versuchte daher später in nähere Beziehung zu den Naturwissenschaften zu treten; ich bin ganz der Ansicht, daß diese Resolutionen nicht nur eine dringende Notwendigkeit sind in der harten Zeit, in der wir jetzt stehen, sondern auch für die zukünftigen Verhältnisse, in die wir uns werden schicken müssen. Sie zeigen aber auch den geeignetsten und besten Weg, um einige oder alle der beabsichtigten Aenderungen zu erreichen. Ich sage dies, weil ich eine vierzigjährige oder sogar noch längere Erfahrung an einer Universität und über deren Beziehungen zu den Staatsprüfungen habe und weil Sie ja von uns verlangen, daß wir die Universitäten in dieser Hinsicht reformieren. Sie

haben uns bereits gefragt, ob es möglich ist, die Naturwissenschaften als vorgeschriebenen Gegenstand einzuführen. Ich will mein Bestes tun, um in Zukunft dies zu erreichen. Ich kenne zwar die gewaltigen Schwierigkeiten; wir werden einen gewaltigen Kampf auch um andere Dinge führen. Es werden die zwangsweise Einführung des Griechischen, das Neue Testament und viertausend halbgebildete Pfarrer kommen. (Gelächter.) Dann müssen wir auch noch das erwägen: wahrscheinlich ist die einzige Möglichkeit auf Erfolg, wenn wir die Regierung zu der Maßnahme überreden können, die Resolution II bereits als wünschenswert hingestellt hat.

Ich glaube, bei der vorgerückten Zeit ist es wohl nicht nötig, daß ich mich über die Gründe verbreite, weshalb wir diese Resolution II für so höchst wünschenswert halten. Jeder von uns, der direkt oder indirekt Erfahrungen über Beamte in unserer Heimat und außerhalb hat, könnte Berge von Beispielen anführen von den jämmerlichen Erfolgen und Ergebnissen, die der Mangel an naturwissenschaftlichen Kenntnissen in der heimischen und auswärtigen Verwaltung herbeigeführt hat. Die Verhältnisse bessern sich jetzt. Was ich besonders hervorheben will, ist, daß es kein Mittel gibt, unser Ziel zu erreichen, außer durch diese Änderung im jetzigen Prüfungssystem. Ich glaube dies, nachdem ich es versucht habe, über andere mögliche Wege nachzudenken. Wir können unser Ziel an den Schulen und Universitäten erreichen, wenn wir einige Multimillionäre finden könnten, wie Herrn Carnegie, der eine große Zahl von Stipendien für die Naturwissenschaften aussetzte. Wenn wir aber nach dem Praktischsten sehen, dann, glaube ich, ist dies der beste Weg, weil ich weiß, daß ein sehr inniger Zusammenhang zwischen der indischen und heimischen Verwaltung und den Oxforder großen Schulen und den klassischen Kursen in Cambridge besteht. Dieser Zusammenhang — mag man ihn gutheißen oder nicht — gereichte sicherlich nicht zum Segen der Verwaltung in der Heimat und außerhalb, und ich glaube, er gereichte sicherlich nicht zum Vorteil der höheren klassischen Kurse in Oxford und Cambridge. Ich würde mich freuen, sowohl für meine eigene Universität und die bessere Verwaltung, wenn wir diese privilegierte Beziehung zwischen den Beamtenprüfungen und dem speziellen klassischen Lehrplan in Oxford und Cambridge beseitigen könnten. Ich bin überzeugt davon, es wäre zu unserem Besten, und ich bin weiter überzeugt, es wäre für England sehr gut, wenn wir es erreichen könnten, die Regierung davon zu überzeugen, daß die Naturwissenschaften bei den Staatsprüfungen

einen breiten Platz einnehmen müssen, da diese Prüfungen die Laufbahn der Schulknaben und der jungen Leute an den Universitäten beeinflussen. Es wird uns stärken und es uns leichter machen, den Naturwissenschaften die gebührende Stellung bei den Aufnahmeprüfungen zu verschaffen. Dann werden die Männer, die wir hinaussenden, um Gott und König, um Kirche und Staat zu dienen, nicht mehr ohne allgemeines Verständnis des Anteils der Naturwissenschaften in den vielen wichtigen Gebieten sein, von denen wir heute so viel gehört haben, und auch die mangelnden Kenntnisse, die wir alle so beklagen, werden schwinden.

Ich glaube aus praktischen Gründen, daß die Resolution von Sir Ray Lankaster durchaus angebracht ist, und ich bitte Sie daher, sie anzunehmen. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Die Resolution ist eingebracht und unterstützt worden, ich bitte Sie nun, sie durch Akklamation anzunehmen.

(Die Resolution wurde durch allgemeinen Zuruf angenommen.)

Ich erteile jetzt das Wort Dr. Shipley, dem Direktor des Christ's College in Cambridge.

Dr. Shipley: Mylord, meine Damen und meine Herren! Ich unterbreite Ihnen die kürzeste Resolution und will dies in kürzester Weise tun. Ich fürchte, die Resolution ist nicht nur die kürzeste, sondern auch die unangenehmste, weil die einzige Frage, die bisher nicht berührt wurde, obgleich eine große Anzahl von Fragen mehr als einmal erwähnt wurde, die finanzielle ist. Wenn wir die Bewegung durchsetzen wollen, so erinnert mich die Gegenwart des Schatzsekretärs hier daran, daß wir eine finanzielle Unterstützung brauchen. Ich glaube, daß es notwendig ist, daß uns diejenigen, die uns in diesen schweren Zeiten unterstützen können, dies mit einem Beitrag von etwa einer Guinee jährlich tun.

Der Vorschlag, den ich Ihnen zu unterbreiten habe, lautet: „Der Ausschuß wird ermächtigt, die Schritte zu unternehmen, die ihm angezeigt erscheinen, um diese Ansichten der Königlichen Regierung zu unterbreiten." Es ist eine sehr einfache Resolution, die, wie ich glaube, keiner Worte mehr bedarf. (Hört, hört!)

Der Vorsitzende: Ich bitte nun den ehrenwerten Herrn Arthur Dyke-Acland, das Wort zu ergreifen.

Arthur Dyke-Acland: Lord Rayleigh, meine Damen und meine Herren! Ich gehöre zu denen, die keine naturwissenschaftliche Ausbildung erhalten haben, und ich wundere mich, daß man mich zum Wort gebeten hat. In der ersten Zeit, als ich Unterrichtsminister war,

habe ich von Professor Huxley, dem damaligen Dekan der naturwissenschaftlichen Fakultät der Royal School of Mines, der, als ich noch ein junges Mitglied des Parlaments war, mir immer sehr freundlich entgegenkam, und dem ich zu großem Dank verpflichtet bin, eine Lehre erhalten habe, die ich bis auf den heutigen Tag nicht vergessen habe. Ich kann sagen, daß ich als Unterrichtsminister und von da ab stets immer mit der Volksbildung innige Fühlung nahm und immer wußte, daß die Frage, die hier heute vorgebracht wurde, eine der wichtigsten für das wirkliche Wohl der nationalen Erziehung ist. Ich denke und hoffe, daß wir nach diesem Krieg sehen werden, daß von unserem Volk der Erziehungsfrage ein viel größerer Wert beigelegt werden wird, da dies die Wurzel aller Dinge ist. (Hört, hört!) Bis jetzt hat jeder, der es versuchte, die Volksbildung zu verbessern, immer und immer wieder fühlen müssen, daß wir einem Mangel an Interesse für diese Frage begegneten und auch einem Mangel an Glauben für diese die Wurzel des nationalen Uebels darstellende Frage. Wollen wir uns von diesem Uebel befreien, dann müssen wir uns sehr bald mit diesem wichtigen Problem befassen. Ich kann auf dreißig Jahre Verwaltungsarbeit über diese Frage zurückblicken, und ich muß sagen, die Regierung muß schon um ihrer selbst willen mehr Interesse für die Erziehungsfrage zeigen. Wenn wir sie dahin bringen können, dann werden die Dinge bald gut stehen.

Nun zur Begleitdenkschrift, die Sir Ray Lankaster erwähnte, und die von den Professoren des Imperial College unterbreitet wurde, einer Körperschaft hervorragender Männer, mit denen ich eine Zeitlang gearbeitet habe, besonders seit Kriegsbeginn. Ich hatte sozusagen die Funktionen eines Rektors auszuüben, da der Rektor Sir Alfred Keogh uns durch Lord Kitchener fortgenommen wurde. Dies brachte mich in Berührung mit unserem Vorsitzenden Lord Crewe, der ein lebhaftes Interesse an dieser Frage nimmt. Er ist der Vorsitzende des Privy Council Committee, das bei Kriegsbeginn eingesetzt wurde, um zum erstenmal in unserer Geschichte ein wirkliches Interesse an den Fragen der industriellen Forschung und ihrer Unterstützung durch öffentliche Mittel zu nehmen. Es begann in kleinem Umfang, aber in diesem Jahre werden schon 40 000 Pfund Sterling dem Ausschuß überwiesen, und wir haben sehr gute Berater, zu deren Mitglieder auch Lord Rayleigh gehört. Ich hoffe sehr, daß diese 40 000 Pfund Sterling allmählich zu einer

viel größeren Summe anwachsen werden. Lord Crewe ist der Vorsitzende dieses Ausschusses und der Vorsitzende des Vorstandsrats, und ich will dies nur erwähnen, weil ich glaube, daß wir uns bemühen sollen, die Angelegenheit sobald als möglich der Regierung zu unterbreiten, und weil wir wissen, daß dieser Ausschuß sehr fleißig ist, und weil es ja wahrscheinlich einige Zeit dauern wird, bevor wir imstande sind, die Angelegenheit dem Herrn Premierminister selbst zu unterbreiten. Lord Crewe sagte mir vor ein oder zwei Tagen, als ich mit ihm hierüber sprach, daß, wenn er als Vorsitzender des Vorstandes uns irgendwie in dieser Angelegenheit bei irgendeinem der Minister dienen könnte, er sich sehr freuen würde, dies zu tun. Um sein lebhaftes Interesse an der Sache zu bezeugen, sagte er, er würde sich als Vorsitzender des Privy Council, als Vorsitzender des Forschungsausschusses und als Empfänger der zweiten Denkschrift, von der ich sprach, sehr freuen, falls Lord Rayleigh und Sir Ray Lankaster und die übrigen Einberufer der Versammlung es für zweckmäßig hielten, sieben oder acht Mitglieder der Versammlung zu ihm zu entsenden, mit ihnen hierüber zu sprechen. Es würde ihm dies als Minister, und als nicht einflußloser Minister, und Führer des House of Lords ermöglichen, die Angelegenheit dem Premierminister in bestimmter Form zu unterbreiten. Ich glaube, dieses Anerbieten ist der Annahme wert. (Hört, hört!) Ich will dem nicht allzuviel Bedeutung beilegen, aber ich möchte, daß Sie dieses freundliche Anerbieten anerkennen, das von ihm gemacht wurde, weil er die Frage für von dringlicher Bedeutung hält und es nicht zweckmäßig ist, die Sache aufzuschieben. Ich sprach schon mit Lord Rayleigh darüber, und ich hielt es der Erwähnung wert, auf die Tatsache hinzuweisen, daß das Anerbieten sehr freundlich gemeint war. Wenn Sie und etwa ein halbes Dutzend der an dieser Frage Interessierten sich der Mühe unterziehen wollen und in das Prisengerichtsamt zu Lord Crewe gehen, so glaube ich, daß dies die Angelegenheit fördern und vielleicht auch das Kabinett zu einer Entscheidung bringen wird über das, was in Zukunft geschehen kann.

Es ist in der Tat sehr schwierig, und ich kann es noch nicht übersehen, welche Bemühungen in Zukunft gemacht werden müssen, aber ich fühle es sehr wohl, daß die Regierung eine Art Ausschuß für den Wiederaufbau wird einsetzen müssen, der sich mit der Frage des Verhältnisses des Staates zu so wichtigen Dingen befassen muß, und ich glaube, daß, wenn man schon frühzeitig seine Ansichten über diese Frage in bestimmter Form dem Vorsitzenden unterbreiten kann, dies sehr zweckmäßig ist. (Beifall.)

Der Vorsitzende: Es ist dies ein sehr nützlicher und guter Vorschlag. Die der Versammlung vorliegende Resolution lautet: „Der Ausschuß wird ermächtigt, alle Schritte zu unternehmen, die ihm geeignet erscheinen, um die Angelegenheit der Königlichen Regierung zu unterbreiten." Wir haben hierüber nun den Vorschlag von Herrn Dyke-Acland gehört, und ich bitte Sie, Ihre Zustimmung zu der Resolution durch Akklamation zu erteilen.

(Die Resolution wurde einstimmig angenommen.)

Sir Hugh Bell: Mylord, meine Damen und meine Herren! Wenn eine Versammlung zweiundeinhalb Stunden gedauert hat, dann ist der einzige Wunsch, den jeder hat, zu wissen, wie lange sie noch dauern wird, und jeder hofft, daß sie nicht mehr länger dauern wird, als sie bereits gedauert hat. Ich will daher das, was ich Ihnen zu sagen habe, ganz kurz abmachen, um so mehr, da ich überzeugt bin, daß die ganze Versammlung mit mir darin einig ist, wenn ich Lord Rayleigh unseren Dank dafür ausspreche, daß er hier heute den Vorsitz übernommen hat. (Hört, hört!)

Ich glaube, es ist angemessen, wenn wir den Dank auch Sir Ray Lankaster aussprechen, dessen Bemühungen wir das Zustandekommen der heutigen Versammlung schulden. Ich spreche den herzlichsten Dank aus.

Ich will Sie nicht länger als eine Minute aufhalten und Ihnen nur sagen, daß von allen Rednern mit Ausnahme von Colonel Crompton ich wohl der einzige bin, der an dieser Frage ein direktes Interesse vom kaufmännischen Standpunkt aus hat. Ich bin an einem wissenschaftlich industriellen Unternehmen beteiligt, nämlich an der Stahlerzeugung. Mein Interesse erstreckt sich daher auch nicht auf den Beamtendienst, noch soll irgendeine Prüfung empfohlen werden. Ich kümmere mich darum gar nicht; worum ich mich aber kümmere, ist, daß wir das erreichen wollen, worauf Herr Wells unsere Aufmerksamkeit lenkte, nämlich eine Aenderung der Volksmeinung in Fragen der Erziehung, und vor allem soll die Aenderung dahingehen, daß wir die Welt vom naturwissenschaftlichen Standpunkt aus betrachten. (Hört, hört!)

Ich kenne einen berühmten Schriftsteller, der die Wahrheit der folgenden Anekdote bezeugt. Er sagte: „Gott sei Dank, ich habe eine humanistische Bildung genossen. Ich weiß nicht, warum das Wasser aus dem Pumpenrohr fließt." (Gelächter.) Nun, wenn irgend etwas zugunsten der von Ihnen angestrebten Bewegung spricht, dann ist

es dieser Ausspruch. Ich bitte Sie, unseren Dank Lord Rayleigh und Sir Ray Lankaster auszusprechen. (Beifall.)

Sir W. Phipson Beale: Meine Damen und meine Herren! Ich unterstütze die Aufforderung, Lord Rayleigh und Sir Lankaster für ihre geleisteten Dienste den Dank auszusprechen; ich befinde mich ferner in der ungewöhnlichen Lage, ihnen auch herzlich für ihre Dienste in der Zukunft zu danken, denn ich rechne bei der Ausführung dessen, was wir heute hier von uns entwickeln hörten, sehr stark auf ihre Mithilfe.

Ich gehöre zu den Leuten, die der Ansicht sind, daß das Advisory Board, dessen Vorsitzender, wie ich glaube, unser heutiger Vorsitzender ist, eine viel schärfere Stellung einnehmen sollte, und daß ferner die Beziehungen zwischen ihm und der Regierung wechselseitigere sein sollten, daß man es nicht nur in Anspruch nehmen soll zur Unterstützung der Regierung, sondern daß, wenn auch nicht dasselbe Amt, so doch ein anderes Amt für die Kontrolle wissenschaftlicher Fragen bestehen sollte, welches diese Sache und die ganze Frage, die wir heute hier erörtert haben, wie auch weitere Fragen, die sich mit der Beziehung zwischen Industrie und Naturwissenschaft befassen, in die Hand nimmt und der Regierung sagt, was in diesen Fragen zu geschehen habe. (Hört, hört!)

Ich hoffe, daß die Deputation, die nach dem Plan der vierten Resolution zur Regierung gehen soll, von diesen beiden Herren begleitet wird und daß sie Erfolg haben wird.

Ich stimme vollkommen mit dem Herrn überein, der die erste Resolution begründete und die Finanzfrage erörterte. Deputationen sind sehr gut, aber jeder Minister weiß, daß eine Deputation Geld bedeutet; es wird aber sehr schwer sein, aus einer solchen Quelle wie dem Reichsschatzsekretär etwas zu erschließen.

Ich hatte keine Gelegenheit, dies früher als heute vorzubringen, und ich möchte fragen, ob nicht jetzt im Interesse der Naturwissenschaften geschehen könnte, was 1869 in anderer Weise im Interesse einer besseren Erziehung geschehen ist. Kann nicht wieder die Frage des Mißbrauchs oder der schlechten Verwendung der Stiftungen für Erziehungszwecke aufgeworfen werden? Geradeso wie damals zeigt es sich, daß alles nach dem Buchstaben und nicht nach dem Sinn angewandt wird, und ich glaube, daß die Frage jetzt im Interesse der Naturwissenschaft wieder aufgenommen werden sollte.

Ich hoffe, daß diese Frage die Aufmerksamkeit unserer Führer von heute nachmittag erregen wird, und ich bitte daher, den Dank für die

Dienste, die sie uns bisher geleistet haben, ihnen auszusprechen, in der zuversichtlichen Hoffnung, daß sie noch mehr leisten werden. (Beifall.)

(Der Dank wurde von der Versammlung durch Zustimmung ausgesprochen.)

Der Vorsitzende: Meine Damen und meine Herren! Ich glaube im Sinne der Anwesenden zu handeln, wenn ich den von Sir Hugh Bell ausgesprochenen und von Sir Phipson Beale unterstützten Dank in möglichst kurzer Weise annehme.

Ich brauche nicht zu erklären, daß meine Aufgabe sehr einfach war. Die ganze Arbeit und Last der Organisation ist auf Sir Ray Lankaster gefallen, und ihm gebührt daher wirklich unser Dank. (Beifall.)

Sir Ray Lankaster: Meine Damen und meine Herren! Ich danke Ihnen herzlich, daß Sie mich bei Ihrem Danke mit Lord Rayleigh zusammen nennen. Es war mir ein Vergnügen, aber auch eine arbeitsreiche Aufgabe, diese Versammlung vorzubereiten. Ich hoffe, ihr Ergebnis wird ein wirklicher Fortschritt der Naturwissenschaft sein.

Das Komitee erhielt ferner folgende Briefe von Personen, die mit dem Zweck der Versammlung sympathisieren, aber verhindert waren, teilzunehmen und zu sprechen:

Von S. H. dem Herzog von Bedford.

Woburne Abbey, Beds, 15. April 1916.

Sehr geehrter Sir Ray Lankaster!

Ich bedauere, daß es mir unmöglich ist, der Versammlung am 3. Mai beizuwohnen. Ich sympathisiere aber herzlich mit all derartigen Fragen, wie der Verbesserung der Methoden des naturwissenschaftlichen Unterrichts und der Prüfungen, damit die Naturwissenschaften den gebührenden Platz in unserem Erziehungssystem und öffentlichen Leben einnehmen.

Ihr ergebener

Bedford.

Vom Präsidenten des Obersten Gerichtshofs.

Kgl. Gerichtshof, London, W.C., 5. April 1916.

Sehr geehrter Sir Lankaster!

Ich stimme vollkommen mit Ihnen überein, daß für die Beamtenkarriere im Inland und in Indien bei den Prüfungen die Naturwissenschaften mindestens die gleiche Stelle einnehmen sollten wie die klassischen Fächer.

Was die Prüfungen in Sandhurst anbetrifft, so sollten meiner Meinung nach die Naturwissenschaften wie in Woolwich Vorschrift sein. Der junge Offizier wird nur wenig Aussicht haben, in Zukunft vorwärts zu kommen, wenn er nicht eine gute Grundlage zum mindesten in Chemie, Elektrizität und Mechanik besitzt.

Ihr ergebener

Reading.

Von S. E. dem Dekan von Christ Church.

Christ Church, Oxford, 29. April 1916.

Sehr geehrter Sir Edwin!

Es tut mir sehr leid, daß ich nicht imstande sein werde, der Versammlung am Mittwoch beizuwohnen, zu der Sie mich so freundlich eingeladen haben, um über die Fragen der Ausbildung in Naturwissenschaften mich zu äußern. Ich habe Ihnen vor einiger Zeit geschrieben und erklärt, daß ich mit Ihren Vorschlägen im allgemeinen sympathisiere. Es ist vielleicht aber angezeigt, daß ich mich heute darüber mehr äußere und meine Stellung klarer ausdrücke.

Was die erste Resolution betrifft, so stimme ich in ihrem Grundzug vollkommen mit Ihnen überein. Ich hege aber einigen Zweifel, ob es der praktischste Weg ist, bei den Aufnahmeprüfungen für die Universität, wenigstens für Oxford, auf den naturwissenschaftlichen Fächern zu bestehen. Meine Erfahrung mit der Vorschrift für Griechisch ermutigt mich nicht, von einem zwangsweise eingeführten Gegenstand mehr zu hoffen. Ich glaube, daß, wenn es durchgeführt werden kann, es für die Universität besser wäre, eine Prüfung für die naturwissenschaftlichen Fächer, die sie selbst lehrt, einzuführen und ein gewisses Maß in einer späteren Zeit des Aufenthalts zu verlangen. Ich weiß zurzeit nicht, ob dies ein durchführbarer Vorschlag ist; sollte er aber durchführbar sein, dann bin ich sicher, daß er besser ist als die Forderung der naturwissenschaftlichen Kenntnisse bei der Aufnahmeprüfung. Und deshalb möchte ich diesen Punkt ausnehmen, wenn ich der Resolution als Ganzes beistimme.

Im allgemeinen stimme ich auch der Resolution II zu, ich weiß aber nicht, was die Resolution mir bringt, und ich glaube, es ist am besten, wenn ich meine eigene Ansicht über diese Frage klar zum Ausdruck bringe. Ich fühle sehr wohl, daß die Naturwissenschaften in der allgemeinen Ausbildung eine solche Stellung einnehmen sollten, daß ein

Mann mit Durchschnittsbildung eine mehr oder weniger richtige Ansicht von der physikalischen Welt haben sollte. Er sollte imstande sein, von denen, die berufen sind, über Naturwissenschaften zu sprechen, zu lernen. Ich halte es aber nicht für richtig, das Niveau der von jedermann zu erwerbenden naturwissenschaftlichen Kenntnisse zu hoch zu setzen. Ich glaube nicht, daß der Laie eine naturwissenschaftliche Bildung braucht in dem Grade, wie man sie von einem Sachverständigen verlangt. Ich glaube, es sollte ein beträchtlicher Teil der Zeit der Erlernung fremder Sprachen gewidmet werden und auch dem Studium der Literatur, das den Menschen in den Stand setzen soll, sich klar und deutlich auszudrücken. Ferner bin ich der Ansicht, daß für die Beamtenlaufbahn (besonders für den Dienst in Indien, der sich hauptsächlich mit Problemen der Verwaltung und Regierung beschäftigt) eine mehr literarische, historische und volkswirtschaftliche Ausbildung am aussichtsreichsten ist.

Bisher hatten wir in unserem Erziehungssystem den Fehler, daß wir die Bedeutung der Naturwissenschaften stark unterschätzt haben. Die Diskussion über diese Frage hat jahrelang, soweit ich mich dessen entsinne, den Charakter eines Streites zwischen den Naturwissenschaften und den anderen Lehrfächern angenommen. Ich glaube aber, was wir am meisten brauchen, ist, daß diese Rivalität aufhört. Wenn wir nun an Stelle der Dinge, die eine ungebührende Vorherrschaft erlangt haben, die Naturwissenschaften setzen, dann werden wir an genau demselben Punkt sein wie vorher. Was wir aber wirklich brauchen, ist meiner Meinung nach eine gründliche Aenderung unseres Lehrplanes auf der Grundlage, daß die Naturwissenschaften den ihnen gebührenden Platz einnehmen. Ich glaube, es ist sehr schwer, das englische Volk dahin zu bringen, daß es eine derartige Frage erwägt. Es zieht immer vor, an den bestehenden Einrichtungen, die gerade die Aufmerksamkeit auf sich lenken, irgendwie herumzuändern, und dies ist meiner Meinung nach einer der Gründe, weshalb bei den vielen Reden über die Erziehungsfragen so wenig herausschaut.

Ihr sehr ergebener

Thomas B. Strong.

Von Sir Charles Parsons, F.R.S.

6, Windsor Terrace, Newcastle on Tyne, 29. April 1916.

Sehr geehrter Sir Edwin!

Ihr Brief vom 26. ist mir von London nachgeschickt worden und mir heute zugegangen. Ich brauche wohl nicht zu betonen, daß ich mit all den Resolutionen vollkommen einverstanden bin, ich zweifle aber, daß es mir möglich sein wird, der Versammlung beizuwohnen.

Als Vorsitzender des Ausschusses über die Korrosion habe ich vor einigen Tagen für den Ausschuß eine Besichtigung des Stoneswerkes in Deptford vorbereitet, um einige Proben von korrodierten Propellern zu untersuchen, und ich weiß nicht, ob ich noch zur Zeit wieder in der Stadt sein kann.

Sie besitzen meine vollste Sympathie, und ich hoffe, daß die Versammlung zu wichtigen Verbesserungen in unserem Erziehungssystem führen wird.

Ihr ergebener

Charles Parsons.

Von Professor J. J. Thomson, O.M., Präsident der Royal Society.

1. Mai 1916.

Sehr geehrter Herr!

Ich glaube, der beste Weg, um den naturwissenschaftlichen Unterricht in den öffentlichen Schulen allgemein einzuführen, wäre, wenn die Colleges in Cambridge und Oxford ihre Aufnahmestipendien für alle Kenntnisse und nicht wie bisher nur für Spezialkenntnisse auf einem Gebiete gewähren würden. Wenn dies geschähe, dann hätte weder der literarische Spezialist, der keine naturwissenschaftlichen Kenntnisse besitzt, noch der naturwissenschaftliche Spezialist, der unwissend auf dem Gebiete der Literatur ist, irgendwelche Aussichten, und dies wäre sehr gut, denn dies würde der Spezialisierung der Knaben, bevor sie noch die Schule verlassen, dieser Spezialisierung, die so schädlich ist, ein Ende machen. Ich wünsche Ihnen Erfolg bei Ihren Bestrebungen, die Naturwissenschaften zu einem Teil der Ausbildung jedes gebildeten Mannes zu machen.

Ihr sehr ergebener

J. J. Thomson.

Von Sir Guy Granet, Leiter der Midland-Eisenbahn.

Handelsministerium, Abteilung Einfuhrbeschränkung.

Carlisle Place 22, Westminster.

London S. W., 1. Mai 1916.

Mein lieber Sir Ray!

1. Ich werde zu Ihrer Versammlung kommen, wenn ich es ermöglichen kann, aber in meiner jetzigen Stellung kann ich nicht über mich frei verfügen.

2. Wenn ich komme, dann will ich gern zugunsten von Resolution I und II sprechen.

3. Ich sympathisiere vollkommen mit den Zielen Ihres Ausschusses. Je länger ich mich mit kaufmännischen Fragen befasse, und je mehr ich mit den Verzweigungen unseres Handels und unserer Industrie vertraut werde, desto mehr drängt sich mir die unbedingte Notwendigkeit auf, in unserem Erziehungswesen eine gründliche Aenderung vorzunehmen. Ich kann noch hinzufügen, je mehr ich von den Verwaltungsmethoden kennen lerne, desto mehr werde ich dadurch in meiner Meinung bestärkt.

Ich hoffe und glaube, daß wir diesen Krieg gewinnen werden, aber wir werden nichts aus ihm gelernt haben, wenn wir nicht darauf bestehen, daß nach dem Wortlaut Ihrer Denkschrift „die Naturwissenschaften als ein Hauptzweig im Erziehungswesen des Landes größere Aufmerksamkeit erreichen".

Ich wünsche Ihnen und Ihrem Ausschuß vollen Erfolg. Sie befassen sich mit einer wahrhaft patriotischen Frage, aber der Weg ist lang und schwer und verlangt unsere ganze Energie, Geduld und Ueberzeugungskraft der öffentlichen Meinung.

Ihr sehr ergebener W. Guy Granet.

Von Professor Archibald Barr, F.R.S.E., D.Sc., LL.D., em. Professor der Mechanik an der Universität Glasgow.

Westerton of Mugdock, Milngavie, 2. April 1916.

Lieber Sir Edwin!

Mit Freude und Befriedigung spreche ich meine herzlichste Zustimmung zu der Denkschrift aus, die Sie der Regierung über die Frage der Vernachlässigung der Naturwissenschaften unterbreiten wollen. Ich bin sicher, daß Ihre Bemühungen zur Erreichung einer sehr notwendigen Reform von Erfolg begleitet sein werden.

Ich bin Ihr ergebener

Archibald Barr.

Von Sir Robert Hadfield, dem früheren Vorsitzenden des Iron and Steel Institute.

22, Carlton House Terrace, London S.W., 5. Mai 1916.

Sehr geehrter Herr Ray!

1. Ich habe der interessanten Versammlung am Mittwoch beiwohnen können und gratuliere Ihnen zu dem Erfolg. Sie hatten mich freundlichst aufgefordert, zu sprechen; ich hätte es auch getan, mußte aber um 5 Uhr fortgehen. Zweifellos hätten Sie eine Generaldebatte eröffnet, wenn ich etwas über die folgende Wirkung gesagt hätte. Wenn es nicht zu spät ist, so möchte ich Ihrer und des Ausschusses Ueberlegung folgende Anregungen unterbreiten.

2. Zunächst glaube ich, daß die Resolutionen, so ausgezeichnet sie sind, nicht genügend definiert erscheinen. Die Bewegung bezweckt vielmehr eine Verbesserung der allgemeinen Erziehung als einen spezifischen Angriff auf unser ganzes Allgemeinsystem. Ich bin mir sehr wohl bewußt, daß in dem ersten Stadium einer Bewegung dieser Art es nicht leicht ist, sehr genau auszudrücken, was zu geschehen habe. Anderseits bin ich der Ansicht, daß, solange nicht bestimmte Schritte unternommen werden, die Dinge wahrscheinlich genau so weitergehen wie bisher. Zweifellos werden als Ergebnis Ihrer Bemühungen und der Resolutionen gewisse Aenderungen eingeführt werden; aber werden diese auch genügend wirksam sein und wäre es vielleicht nicht besser, etwas Bestimmteres zu erstreben?

3. Der geeignetste Weg zur Behandlung dieser ganzen Angelegenheit wäre vielleicht der, daß man die Anregung ernstlich in Erwägung zieht, ein Ministerium für Naturwissenschaften, Ministry of Science, zu gründen, mit einem berufenen Minister an seiner Spitze. Zurzeit und selbst nach den auf Vorschlag der in der Versammlung angenommenen Resolutionen durchgeführten Aenderungen haben wir wohl kaum eine Persönlichkeit mit wirklich gründlichen Kenntnissen über diese lebenswichtige Frage, an die man sich wenden könnte. Wenn wir aber einen berufenen Leiter haben, dann hat das Volk eine bestimmte Person, an die es sich in naturwissenschaftlichen Angelegenheiten wenden kann. Es ist ganz klar, daß das Ministerium für Unterricht mit dem sogenannten Unterrichtsminister den jetzigen Anforderungen nicht genügt, denn sonst hätten wir nicht diese beschämenden Verhältnisse, wie sie zurzeit bei uns hinsichtlich der Naturwissenschaften und ihrer Stellung bestehen.

4. Ich bin überzeugt, Sie werden mir im folgenden beipflichten, daß, wenn wir auch alle große Achtung für den gegenwärtigen Inhaber der Stellung eines Unterrichtsministers haben, den verehrten Arthur Henderson[1]), den ich sehr gut kenne und für den ich große Bewunderung hege, es dennoch für einen Mann seiner Herkunft und seiner Ausbildung unmöglich ist, sich mit Fragen der Naturwissenschaften zu befassen. Ja, man kann sogar noch etwas weiter gehen, man kann sehr wohl auf diesem Posten einen Mann von höchster Ausbildung haben, und dennoch braucht dieser kein Naturwissenschaftler zu sein.

5. Ich glaube, es ist ein großer Unterschied zwischen diesen beiden, und ich glaube, eine volle und eingehende Erwägung dieser Anregung würde zu einem wundervollen Fortschritt der Naturwissenschaften und ihrer Anwendung bei uns führen. Um nur ein Beispiel aus meiner eigenen Erfahrung anzuführen, kann ich sagen, daß, wenn in meinen eigenen Betrieben im Norden Englands eine bestimmte neue Richtung für eine spezielle Arbeit eingeschlagen wird, wir sofort einen berufenen Leiter ernennen, der die Entwicklung überwachen und kontrollieren soll. Sicherlich sind die Naturwissenschaften an sich spezialisiert, dennoch werden bei uns jetzt die Naturwissenschaften und naturwissenschaftlichen Angelegenheiten von einem Minister verwaltet, der vollkommen unwissend ist — ja, wie Ihre Denkschrift es so richtig hervorhebt, hatten wir in den letzten hundert Jahren in der Regierung nur einen einzigen Naturwissenschaftler in leitender Stellung, nämlich Lord Playfair.

6. Wir sollten aus der Erfahrung lernen, und wenn wir auf die letzten dreißig Jahre zurückblicken, dann scheint es, daß, wenn wir ein berufenes Haupt für die naturwissenschaftlichen Fragen gehabt hätten, die Deutschen niemals die Stellung errungen hätten, die sie jetzt im Wettbewerb bei uns in England einnehmen.

7. Jedenfalls zeigen die zahlreichen ausgezeichneten Meinungsäußerungen in der Versammlung, daß ein tiefgefühltes Bedürfnis für eine spezielle Stelle zur Förderung der Naturwissenschaften und ihrer Anwendung in der Industrie vorhanden ist.

8. Ich persönlich neige zu der Ansicht, daß sich die Naturwissenschaften in Deutschland nicht durch eine so allgemeine Anwendung entwickelt haben, wie sie Herr Wells bei uns in England sehen möchte. In der Tat ist die allgemeine Kenntnis der naturwissenschaftlichen Fragen

[1]) Der Minister ist aus dem Arbeiterstande hervorgegangen.

sehr verbreitet, aber ich kann nicht glauben, daß dies die Ursache von Deutschlands großer Entwicklung war. Die bloße Tatsache, daß jeder „etwas“ über naturwissenschaftliche Dinge weiß, ist keineswegs das, was wir wollen. Wir wollen vielmehr eine derartige Anwendung, daß sie zu einem Fortschritt der Nation als Gesamtheit führt. Das heißt, es ist die verhältnismäßig geringere Anzahl, die eine eingehendere Anwendung wissenschaftlicher Ausbildung verlangt, und zweifellos hat uns darin Deutschland überflügelt.

9. Um dies in anderer Form auszudrücken, so glaube ich, daß, wenn wir hundert Gefangene aus einem unserer deutschen Gefangenenlager nehmen und hundert englische Gefangene aus einem Gefangenenlager in Deutschland, die durchschnittliche naturwissenschaftliche Bildung nicht sehr verschieden sein wird, das heißt es werden sich nur verhältnismäßig geringe Unterschiede zeigen. Wenn dies aber der Fall ist, dann liegt die deutsche Anwendung der Naturwissenschaften auf anderem Gebiete, und das ist, glaube ich, in der von mir angedeuteten Richtung. In anderen Worten, es wird in Deutschland zweifellos die Entwicklung der Naturwissenschaften in gewissen Klassen gepflegt, während bei uns diese Anwendungen viel seltener sind.

10. Es tut mir leid, Sie mit dieser langen Mitteilung zu belästigen, da Sie jedoch so freundlich waren, mich zur Diskussion aufzufordern, es mir aber leider nicht möglich war, zu sprechen, so dachte ich, Ihnen diese Ausführungen zur Erwägung zu übersenden.

11. Durch die bloße Ernennung eines Ministers für Naturwissenschaften erreichen wir keineswegs die Aenderung, die wir alle erwünschen, aber sicherlich wäre es ein Weg, auf dem man die weitere Entwicklung mit Ruhe erwarten könnte.

12. Wie Sie wissen, spreche ich aus Erfahrung, auf Gesuch technischer Erfahrungen und einiger naturwissenschaftlicher Kenntnisse, und gerade in dieser Richtung wollen wir ja den allgemeinen Durchschnitt heben.

13. Unsere reinen Naturwissenschaftler können noch ihren Platz in der Welt behaupten. Ich glaube nicht, daß unsere Arbeiter und Handwerker, trotz aller Angriffe gegen sie, schlecht sind. Aber in der Anwendung der Naturwissenschaften auf die Industrie haben wir es fehlen lassen, da wir nicht genügend ausgebildete Männer haben.

14. Was nun die geringe Stellung anbetrifft, die die Naturwissenschaften bei uns in England einnehmen, so möchte ich nur einige Worte anführen aus dem ausgezeichneten Vortrag über „Eingehenden naturwissenschaftlichen Unterricht an den öffentlichen Schulen in ihrer Beziehung zum ärztlichen Beruf“ von meinem Freund Sir William Ossler, den Sie wohl alle kennen. Auf Seite 12 sagt Sir William — und es sei noch besonders hervorgehoben, daß diese Worte von dem leitenden Professor der Medizin in Oxford stammen —:

„Der Plan, den ich befürworte, würde eine radikale Aenderung in der Art einiger Schulen bedeuten. Nicht, daß die Naturwissenschaften nicht gelehrt werden — und gut gelehrt —, sie sollten den gebührenden Platz einnehmen als hervorragendes Mitglied der Erziehungsfamilie und nicht als Aschenbrödel in der Küche bleiben.“

Es ist dies ein auffallender Ausspruch, aber wie Sie selbst ja richtig bemerkt haben, und darin stimme ich Ihnen bei, ist es ganz klar, daß bei uns in England die Naturwissenschaften noch nicht als hervorragendes Mitglied anerkannt werden, sondern, um die Worte Sir Williams zu gebrauchen, in gewissem Maße immer noch „das Aschenbrödel in der Küche“ sind.

15. Ich glaube, solange wir nicht eine berufene Behörde haben, die sich mit den Naturwissenschaften und naturwissenschaftlichen Fragen befaßt, können wir keine große Bewegung in der angestrebten Richtung einsetzen.

16. Was nun die Argumente gegen eine neue Organisation betrifft, warum soll diese nicht jetzt einsetzen? Ich meine damit nicht notwendigerweise während des Krieges, aber Vorbereitungen für die Organisation sollten getroffen werden. Die Naturwissenschaften, unterstützt durch eine richtige Organisation auf geschäftlicher Grundlage — das heißt eine Organisation der Behörde, nicht aber Aufsicht der Behörde — sollten die besten und raschesten Erfolge bringen.

17. Der Umstand, der von Ihnen angeführt wurde, daß in den letzten hundert Jahren nur ein Naturwissenschaftler eine leitende Stellung in der Regierung innehatte, ist ganz außergewöhnlich und scheint mir klar die unbedingte Notwendigkeit zu beweisen, daß in dieser Richtung etwas geschehen muß.

18. Ich wollte, ich hätte mehr Zeit für diese Angelegenheit, aber meine Hände sind durch Kriegsarbeit gebunden, und meine Fabriken arbeiten in dieser Richtung.

Ihr sehr ergebener

Robert Hadfield.

Von Sir Thomas Wrightson.

Neasham Hall, Darlington, 1. Mai 1916.

Geehrter Sir Ray Lankaster!

Ich bedauere sehr, daß es mir nicht möglich ist, am 3. in London zu sein, um Ihnen meine volle Zustimmung zu allen Resolutionen Ihrer Denkschrift über die Frage auszusprechen, daß das Studium der Naturwissenschaften eines der besten Mittel ist, um die höchsten Leistungen des menschlichen Geistes zu erzielen.

Die Schwierigkeit, die nach der Ausbildung einer großen Anzahl leistungsfähiger Naturwissenschaftler zu überwinden sein wird, ist die, für dieselben eine Anstellung bei den Fabrikanten zu finden, die sicherlich nur wenig geneigt sein werden, Kapital für neue Industrien aufzuwenden, wenn sie nicht eine Garantie bekommen, daß einem weiteren erfolgreichen wirtschaftlichen Krieg, der vor dreißig oder vierzig Jahren von Deutschland gegen England eröffnet wurde, durch irgendwelche Mittel ein Ende gesetzt wird.

Wenn dies ermöglicht wird, dann wird sofort große Nachfrage nach naturwissenschaftlichen Spezialisten vorhanden sein, für die Ihre bewunderungswerten Vorschläge in weiser Vorsicht vorgesorgt haben.

Ihr sehr ergebener

Thomas Wrightson.

Von Colonel Cassal, dem Vorsitzenden der Institution of Chemical Technologists.

30, Victoria Street Westminster, London, S.W., 6. Mai 1916.

Sehr geehrter Sir!

Ich habe der Versammlung am letzten vergangenen Mittwoch in den Räumen der Linnégesellschaft beigewohnt, und wenn ich zum Wort aufgefordert worden wäre, hätte ich zur Unterstützung der zweiten Resolution gesprochen, im Sinne Ihrer in Ihrem Brief vom 26. April ausgesprochenen Bitte. Angesichts der zur Verfügung stehenden Zeit und der großen Anzahl der auf der Rednerliste stehenden Namen erkenne ich sehr gut die Unmöglichkeit an, auf der Versammlung sich mit der technologischen Seite der Frage zu befassen, und deshalb habe ich nicht versucht, an der Diskussion teilzunehmen.

Die Vernachlässigung der Naturwissenschaften bei uns in England mit all ihren verhängnisvollen Folgen ist in der Hauptsache zurückzuführen auf die grobe Unkenntnis selbst der elementarsten naturwissenschaftlichen Dinge in allen Kreisen der Bevölkerung, und deshalb halte ich den in der Versammlung eingeschlagenen Weg, die Frage vom akademischen Standpunkt anzugreifen, für durchaus richtig. Ich glaube aber, daß es von höchster Wichtigkeit ist, sich aus dringender Notwendigkeit heraus zu bemühen, dem Publikum und der Gesetzgebung den gewaltigen Schaden für die englische Industrie und besonders die englische chemische Industrie klarzumachen, der sich aus dieser Vernachlässigung der Naturwissenschaften ergeben hat.

Ich übersende Ihnen eine Nummer des „Journal of Chemical Technology", in der sich ein Abdruck des von mir im März 1915 auf der Versammlung der Londoner Sektion der Institution of Technologists gehaltenen Vortrags findet; vielleicht erweisen Sie mir die Ehre, ihn zu lesen.

Ihr sehr ergebener
Charles E. Cassal.

Von Spenser Wilkinson, Esq., Militärkritiker.

99, Oakley Street, Chelsea, S.W., 29. April 1916.

Sehr geehrter Sir Ray Lankaster!

Nach einem vierzehntägigen Urlaub kam ich heute von Paris zurück und traf Ihren Brief vom 18. mit der beigefügten Drucksache an.

Es tut mir leid, daß ich am 3. nicht in London sein und daher auch nicht zu den Resolutionen sprechen kann.

Meiner Ansicht nach ist das einzige Heilmittel für unseren Uebelstand, daß wir darauf bestehen, daß der Unterrichtsminister kein Politiker sei, sondern eine Persönlichkeit von genügender Bildung, um zu erkennen, was die Naturwissenschaften und was die Erziehung bedeuten. Unter den Politikern haben wir keine derartige Person. Hätten wir sie, dann hätten wir nicht diese alten Universitäten, die selbst noch im zwanzigsten Jahrhundert auf den Schulen bestehen, die vorgeben, den Knaben die Elemente des Griechischen zu lehren, von denen man aber niemals erwartet, daß sie Griechisch können. Wie kann ein Volk, dessen Gehirn in dieser Weise nutzlos

belastet wird, jemals erwarten, mit Deutschland den Wettbewerb aufnehmen zu können?

Ihr sehr ergebener

Spenser Wilkinson.

Von Alfred Marshall Esq., Professor der Nationalökonomie an der Universität Cambridge.

Balliol Croft, Madingley Road, Cambridge, 27. April 1916.

Sehr geehrter Sir!

Es tut mir sehr leid, daß ich nicht der Versammlung über die Vernachlässigung der Naturwissenschaften beiwohnen kann, zu der Sie mich freundlichst eingeladen haben. Ich bin vollkommen davon überzeugt, daß England seinen Platz in der Welt nicht behaupten kann, wenn es nicht die Naturwissenschaften in stärkerem Maße als bisher zur Hilfe heranzieht. Der Grund, weshalb ein Engländer in einem industriellen Beruf durchschnittlich mehr verdienen konnte, als ein Mann von gleicher Geschicklichkeit im gleichen Beruf in einem anderen „alten" Land, liegt klar auf der Hand; aber in den letzten Jahrzehnten ist diese Leistung sehr zurückgegangen. Unterdessen hat in Deutschland und in geringerem Maße in einigen anderen Ländern organisierte naturwissenschaftliche Arbeit viele Industrien in den Stand gesetzt, ihre Betriebe mit weniger Anstrengung zu führen, als wir es können, und es vielen Industrien ermöglicht, Erfolge zu erzielen, die über unsere Kraft gehen. Ich stimme daher vollkommen mit der zweiten Resolution überein, die am nächsten Mittwoch vorgelegt werden soll. Sie zeigt den Weg zu einer großen Vermehrung der Zahl derjenigen, die naturwissenschaftliche Kenntnisse besitzen. Ich halte es jedoch für wichtiger, die Qualität des naturwissenschaftlichen Unterrichts an unseren Schulen zu heben, und ich glaube, dies kann nur geschehen, wenn ein entsprechender Teil der Leiter dieser Schulen selbst Naturwissenschaftler sind.

Ein Junge zeigt sicher die schnellste Entwicklung bei der Uebersetzung vom Lateinischen ins Englische und umgekehrt. Wenn er aber das Alter von fünfzehn oder sechzehn Jahren erreicht, dann können sich Keime naturwissenschaftlicher Veranlagung zeigen, und ein Lehrer, der selbst Naturwissenschaften studiert hat, kann diese pflegen und entwickeln. Ein klassischer Schulmeister wird sie nicht erkennen, und unter den

jetzigen Verhältnissen geht der Knabe wahrscheinlich den Naturwissenschaften verloren, wenn er nicht zufällig eine Abneigung für das klassische Studium hat. Ich glaube daher, daß die Naturwissenschaften nicht den gebührenden Anteil an der besten Leistungsfähigkeit des Volkes erhalten werden, solange nicht mehrere der führenden Schulen des Landes unter der Leitung von naturwissenschaftlich ausgebildeten Lehrern stehen.

Ihr ergebener

Alfred Marshall.

Von R. Farrar Esq., Medizinalinspektor.

Sehr geehrter Professor Lankaster!

Eine Anekdote über die Vernachlässigung der Naturwissenschaften. Als ich ein Schuljunge war (Marlborough), wollte ich Chemie und Physik studieren. Das wurde mir abgeschlagen, weil ich eine gewisse Begabung für lateinische Verse zeigte. Hätte ich den maßgebenden Personen in befriedigender Weise nachweisen können, daß ich hoffnungslos unfähig war, einen lateinischen Vers zu machen, der skandiert werden konnte, dann wäre es mir gestattet worden, Naturwissenschaften zu studieren. Da ich aber einen kleine Begabung für lateinische Verse hatte, wurde es mir nicht gestattet — die Naturwissenschaften waren nur für diejenigen, die nicht klassische (begabte) Schüler waren.

Ihr ergebener

R. Farrar.

SA 45
v. 22-23
1916-17